Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von Komplexen des Gold(I)bromids mit aromatischen Stickstoffbasen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Walter Conzelmann
aus Albstadt

1985

UNIV. CALIFORNIA

Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von Komplexen des Gold(I)bromids mit aromatischen Stickstoffbasen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Walter Conzelmann
aus Albstadt

1985

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1985

Dekan :	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. J. Strähle

danke ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen und seinen stets hilfreichen Rat.

Mein aufrichtiger Dank gilt allen meinen Kollegen, insbesondere Herrn Dr. W. Hiller für viele Diskussionen und Anregungen.

Frau R. Hüpper danke ich für ihre Hilfe bei der Anfertigung der Abbildungen, Herrn H. J. Wurmstich für die Durchführung der Br-, N-, C- und H-Analysen.

Herrn Prof. Dr. E. Lindner und Herrn G. Farag schulde ich Dank für die Aufnahme der FIR- und Raman-Spektren.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

EINLEITUNG 1

ALLGEMEINER TEIL

I. STRUKTURBESTIMMUNGEN

1. Bromo(pyridin)gold(I) 3
1.1. Darstellung und Eigenschaften 3
1.2. Kristalldaten und Raumgruppe der triklinen Modifikation von AuBr·Pyridin 3
1.3. Strukturbestimmung des triklinen AuBr·Pyridin .. 4
1.4. Kristalldaten und Raumgruppe der monoklinen Modifikation von AuBr·Pyridin 9
1.5. Strukturbestimmung der monoklinen Modifikation von AuBr·Pyridin 10
1.6. Vergleichende Strukturbetrachtung der beiden Modifikationen von AuBr·Pyridin 13
1.7. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Bildung der beiden Modifikationen von AuBr·Pyridin 16

2. Bromo(2-methylpyridin)gold(I) 17
2.1. Darstellung und Eigenschaften 17
2.2. Kristalldaten und Raumgruppe von AuBr·2-Picolin 17
2.3. Strukturbestimmung von AuBr·2-Picolin 18
2.4. Diskussion der Struktur von AuBr·2-Picolin 20

3. Bromo(2,4,6-trimethylpyridin)gold(I) 25
3.1. Darstellung und Eigenschaften 25

Seite

3.2. Probleme bei der Strukturbestimmung eines Zwillings 26
3.3. Kristalldaten und Raumgruppe von AuBr·Kollidin .. 27
3.4. Strukturbestimmung von AuBr·Kollidin 28
3.5. Beschreibung der Struktur von AuBr·Kollidin 31

4. Tetrabromo(2,2'-Bipyridin)digold(I,III) 35
4.1. Darstellung und Eigenschaften 35
4.2. Kristalldaten und Raumgruppe von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$ 35
4.3. Strukturbestimmung von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$ 36
4.4. Diskussion der Struktur von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$. 39

II. INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

1. Allgemeines 42
2. Spektren der Komplexe AuBr·L 42
2.1. Gold-Brom-Schwingungen 42
2.2. Gold-Stickstoff-Schwingungen 45
3. Das Spektrum von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$ 48

III. RAMANSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

1. Ramanspektren der Komplexe AuBr·L 52
2. Ramanspektrum von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$ 56

IV. LUMINESZENZEIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE AuBr·L

1. Allgemeines 59
2. Vorstellungen über den Mechanismus der Lumineszenz 60

Seite

3. Lumineszenz bei Gold(I)verbindungen 61

V. VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON AuCN·PYRIDIN

1. Mögliche Reaktionswege 64
2. Reaktion von AuBr·Pyridin mit AgCN 64
3. Reaktion von AuBr·Pyridin mit $AgNO_3$ 67

VI. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Ausgangsverbindungen 68
2. Analysenmethoden 69
2.1. Goldanalysen 69
2.2. Bromanalysen 70
2.3. Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoff - analysen 70
3. Darstellungsmethoden 70
3.1. AuBr·Pyridin 70
3.2. AuBr·2-Picolin 71
3.3. AuBr·2,4,6-Kollidin 72
3.4. $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$ 73
4. Physikalisch-chemische Untersuchungen 73
4.1. FIR-Spektren 73
4.2. Raman-Spektren 73
4.3. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen 74
5. Verwendete Rechenprogramme 74
6. Anlage zu dieser Arbeit 75

ZUSAMMENFASSUNG 77

LITERATURVERZEICHNIS 79

EINLEITUNG

Die Elemente der ersten Nebengruppe des Periodensystems bilden in der Oxidationsstufe +I zahlreiche Komplexe der allgemeinen Formel MX·L (X = Cl,Br,I ; L = N-Lewisbasen), die sich häufig durch kurze Metall-Metall-Abstände auszeichnen. Diese kurzen Abstände können trotz der d^{10}-Elektronenkonfiguration der Metalle mit bindenden Wechselwirkungen erklärt werden, über deren Natur jedoch noch weitgehend Unklarheit herrscht.

In den Komplexen der Cu(I)halogenide mit Pyridin und methylsub - stituierten Pyridinderivaten treten Kupfer-Kupfer-Abstände zwi - schen 260 und 300 pm auf [1-6]. Sie sind damit nur wenig länger als im Kupfermetall (255,1 pm). Durch geeignete Liganden wie Naphthyridin läßt sich der Abstand weiter verringern. Im Komplex Cu_2Cl_3·(naphthyridin)$_2$ beträgt der kürzeste Kupfer-Kupfer-Abstand 238,6 pm [7]. Im allgemeinen ist in diesen Komplexen die Koordinationszahl vier mit tetraedrischer Umgebung am Kupfer verwirklicht, nur die in ortho-Stellung zum Stickstoff sub - stituierten Basen erzwingen durch ihren größeren Raumbedarf die Koordinationszahl drei für das Kupferatom.

Vom Silber sind bisher relativ wenige Verbindungen mit N-Lewis - basen strukturell charakterisiert worden. Die Komplexe von AgI mit den aliphatischen Basen Piperidin [8], Piperazin [9] und Morpholin [10] zeigen relativ große Silber-Stickstoff- und Silber-Iod-Abstände, eine Folge der Tendenz des Silbers ionische Bindungen einzugehen. Die Silber-Stickstoff-Abstände sind mit durchschnittlich 235 pm eindeutig länger als in $(AgPy_2)NO_3$ [11], wo der Ag-N-Abstand 216 pm beträgt. Es treten jedoch auch in diesen mehr ionisch aufgebauten Verbindungen Metall-Metall - Abstände von 294 bis 330 pm auf, die nur wenig länger sind als die Abstände in elementarem Silber (288 pm).

Die Koordinationschemie von Gold(I) wird bestimmt durch das Be - streben, die Koordinationszahl zwei mit linearer Anordnung zu erreichen. In den bekannten Strukturen der hier betrachteten Verbindungsgruppe sind die linearen Grundeinheiten entweder zu tetrameren Gruppen oder unendlichen Ketten verknüpft. Dabei treten Gold-Gold-Abstände von etwa 300 bis 350 pm auf [12-14,37]. Der Abstand in AuI·Pyridin ist nur 11 pm länger als im Metall (288 pm). Durch Verwendung von Dimethyl-2-Pyridylphosphan als Ligand gelang die Darstellung eines dimeren Gold(I)komplexes in dem die Goldatome aufgrund der Geometrie der Koordinationszentren einen Abstand von nur 277 pm aufweisen [15].

Eine interessante Eigenschaft ist die zuerst bei Kupferkomplexen beobachtete Lumineszenz bei Anregung mit ultraviolettem Licht [16-31], die von W. HILLER erstmals auch bei Gold(I)verbindungen beschrieben wurde [4]. Bei Silber(I) wurde das Auftreten von Lumi - neszenz bisher nicht beobachtet.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Synthese, Struktur und Eigenschaften von Gold(I)komplexen aus der Reihe AuBr·L. Beson - deres Augenmerk wird auf Metall-Metall-Abstände und strukturelle Unterschiede zwischen lumineszenzaktiven und -inaktiven Verbindungen gelegt.

ALLGEMEINER TEIL

I. STRUKTURBESTIMMUNGEN

1. Bromo(pyridin)gold(I)

1.1. Darstellung und Eigenschaften

Bei der Umsetzung von Bromo(dibenzylsulfid)gold(I) mit Pyridin bildet sich unter Ligandenaustausch Bromo(pyridin)gold(I) (= AuBr·Pyridin). In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel lassen sich zwei Modifikationen unterscheiden. In Ethanol kristallisiert die Verbindung in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit würfelähnlichem Habitus, während in Toluol zusätzlich monokline Kristalle anfallen. Beide Modifikationen sind farblos und zersetzen sich bei Raumtemperatur unter Braunfärbung und Abgabe von Pyridin innerhalb weniger Stunden. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wird durch Lichteinwirkung beträchtlich erhöht, daher sind die Verbindungen nur in verschlossenen Gefäßen im Dunkeln oder unter Kühlung längere Zeit haltbar.

1.2. Kristalldaten und Raumgruppe der triklinen Modifikation von AuBr.Pyridin

Wegen der Zersetzung der Verbindung mußten für die ohne Kühlung durchgeführten Buerger-Präzessionsaufnahmen mehrere Kristalle verwendet werden. Die Aufnahmen lieferten die ungefähren Gitterkonstanten und die trikline Symmetrie. Für die weiteren Untersuchungen wurde ein Einkristall mit den Abmessungen 0,25·0,20·0,20 mm unter Kühlung bei einer kon-

stanten Temperatur von - 80°C auf dem Automatischen Einkristalldif - fraktometer CAD4 [32] vermessen. Die genauen Gitterkonstanten ergaben sich aus einer Ausgleichsrechnung anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel (Tab. 1).

Tab. 1: Kristalldaten der triklinen Modifikation von AuBr·Pyridin

Summenformel	$AuBrNC_5H_5$
Molmasse	355,98
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten	a = 791,5(2) pm
	b = 935,6(2) pm
	c = 1005,1(3) pm
	α = 85,78(2)°
	β = 102,07(2)°
	γ = 109,31(2)°
Zellvolumen	V = $686,9 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten	Z = 4
Dichte	ϱ_x = 3,44 $g \cdot cm^{-3}$
F(000)	= 624
Absorptionskoeff.	μ = 270,4 cm^{-1}

1.3. Strukturbestimmung des triklinen AuBr·Pyridin

Im Beugungswinkelbereich von θ=3-24° wurden mit monochromatischer MoK_α-Strahlung und ω/θ-scan 5950 Reflexe registriert. Nach LP- und empirischer Absorptionskorrektur [35] resultierten 1702 symmetrieunabhängige Intensitäten mit $I>3\sigma(I)$. Für die Strukturbe - stimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ ange -

nommen, die sich im Lauf der Rechnung bestätigte. Einer Patterson - synthese [34] konnten die Lagen der Goldatome entnommen werden, an - schließende Differenzfouriersynthesen zeigten die Positionen der noch fehlenden Atome. Eine Verfeinerung aller Atome mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen R-Wert von 0,115. Nach der Einführung anisotroper Temperaturparameter für Gold und Brom ver - besserte sich der Gütefaktor auf 0,050 und mit Berücksichtigung der berechneten H-Atompositionen ergab sich bei der abschließenden Verfeinerung ein R-Wert* von 0,049 .

Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Tabelle 2 in Form der Orts- und isotropen Temperaturparameter angegeben; Tabelle 3 enthält die anisotropen Temperaturparameter. Die Abstände und Winkel sind mit den Werten der monoklinen Modifikation in Ta - belle 6 dargestellt.

Tab. 2: Lage - und isotrope Temperaturparameter $B_{eq}[10^4 pm^2]$ der triklinen Modifikation von AuBr·Pyridin. Stan - dardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Au1	0,2824(2)	0,7849(1)	0,27668(9)	3,02(2)
Au2	0,2061(1)	0,4879(1)	0,09644(9)	2,60(2)
Br1	0,0089(4)	0,8312(3)	0,1633(3)	3,63(6)
Br2	0,5571(4)	0,7441(3)	0,3953(3)	4,01(6)
N1	0,066(3)	0,349(2)	0,233(2)	3,1(5)
N2	0,355(2)	0,611(2)	-0,039(2)	2,7(4)
C11	-0,047(3)	0,218(3)	0,194(3)	3,0(5)

* $R = \Sigma \| |F_o| - |F_c| \| / \Sigma |F_o|$

Fortsetzung Tab. 2

Atom	x	y	z	B_{eq}
C12	-0,141(4)	0,117(3)	0,287(3)	4,6(7)
C13	-0,104(4)	0,155(3)	0,419(3)	3,7(6)
C14	0,015(3)	0,294(3)	0,461(2)	3,9(6)
C15	0,107(3)	0,395(3)	0,366(2)	3,2(5)
C21	0,487(4)	0,740(3)	-0,004(2)	3,3(6)
C22	0,593(3)	0,824(3)	-0,093(2)	3,5(5)
C23	0,554(4)	0,772(3)	-0,224(3)	3,6(6)
C24	0,421(4)	0,639(3)	-0,263(3)	3,9(6)
C25	0,322(4)	0,557(3)	-0,168(2)	3,1(5)

$B_{eq}=[4/3(a^2B_{11}+b^2B_{22}+c^2B_{33}+ab(\cos\gamma)B_{12}+ac(\cos\beta)B_{13}+bc(\cos\alpha)B_{23})]$

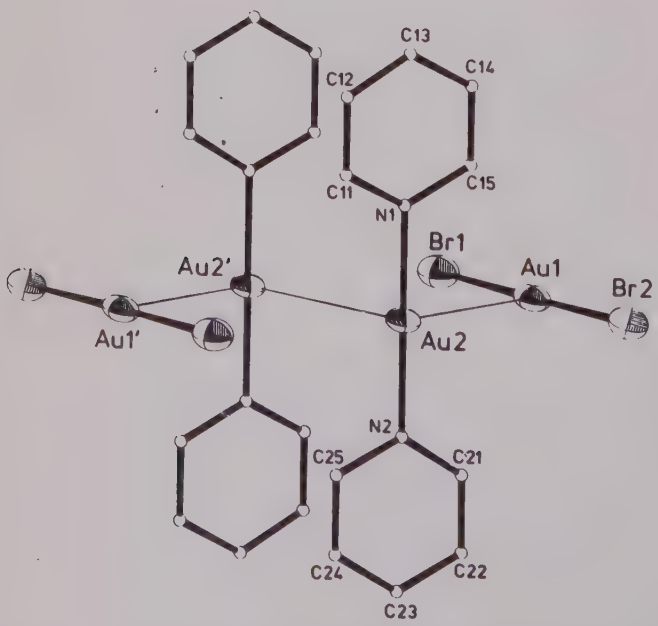


Abb.1: Die vierkernigen Einheit $AuBr_2$-$Au(Py)_2$-$Au(Py)_2$-$AuBr_2$ der triklinen Modifikation von AuBr·Pyridin

Tab. 3: Anisotrope Temperaturparameter der Atome im triklin kristallisierenden AuBr·Pyridin. Die Parameter $B_{ij}[10^4 pm^2]$ entsprechen dem Ansatz $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + \ldots + 2B_{12}hka^*b^* + \ldots)]$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Au1	4,02(4)	2,33(3)	2,58(3)	0,46(3)	1,48(3)	0,48(3)
Au2	2,85(3)	2,50(3)	2,37(3)	0,60(2)	1,05(2)	0,76(2)
Br1	4,2(1)	3,12(9	3,7(1)	0,95(8)	1,51(8)	0,56(8)
Br2	4,3(1)	4,0(1)	3,28(9)	0,73(9)	1,12(9)	0,91(9)
N1	3,3(8)	3,5(8)	2,5(7)	0,6(7)	1,4(6)	0,8(6)
N2	2,0(6)	1,8(6)	4,1(7)	0,0(5)	1,8(5)	1,0(6)
C11	2,2(9)	2,6(9)	4(1)	-0,1(7)	0,8(7)	-0,3(8)
C12	7(2)	1,1(7)	5(1)	0,0(9)	2(1)	1,4(8)
C13	4(1)	3,3(9)	5(1)	1,6(7)	1,8(8)	1,2(9)
C14	1,9(9)	6(1)	1,8(7)	-0(1)	0,6(7)	1,8(8)
C15	3,1(8)	4,4(9)	3,0(9)	2,3(6)	1,1(7)	0,5(8)
C21	5(1)	2,8(9)	2,2(8)	0,5(8)	1,5(7)	0,5(7)
C22	2,1(8)	4(1)	3,2(8)	-1,5(8)	1,7(6)	0,5(8)
C23	3(1)	4(1)	3,7(9)	1,2(8)	1,6(8)	2,0(8)
C24	5(1)	4(1)	3(1)	1,6(8)	1,3(9)	-0,5(8)
C25	6(1)	2,9(8)	1,2(7)	2,2(7)	0,2(8)	0,8(6)

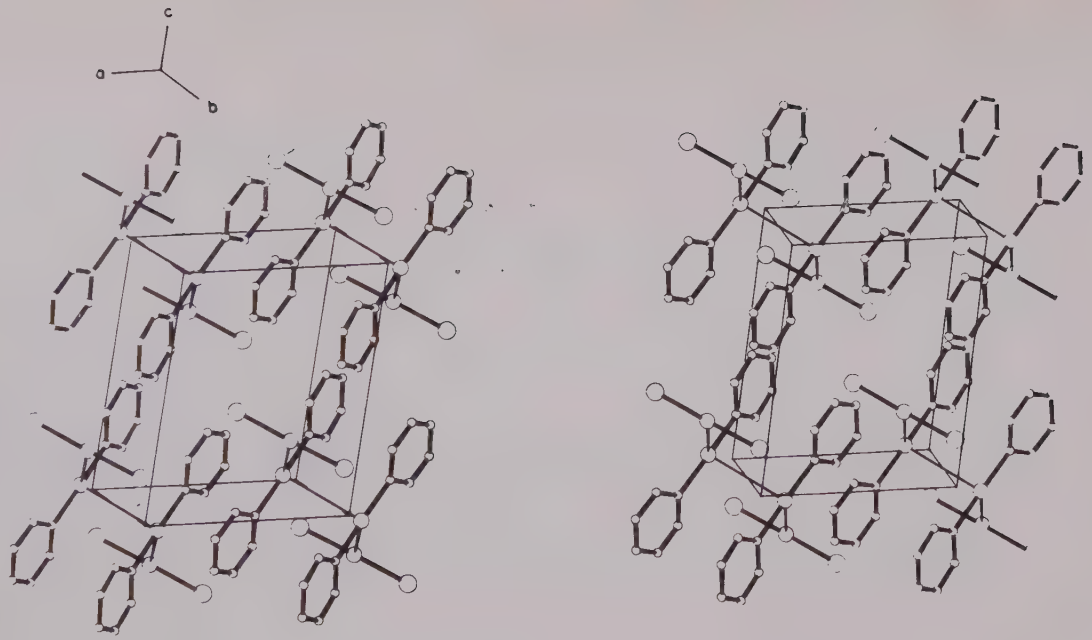


Abb.2: Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von AuBr·Pyridin in $P\bar{1}$.

1.4. Kristalldaten und Raumgruppe der monoklinen Modifikation von AuBr·Pyridin

Da nur wenige geeignete Kristalle zur Verfügung standen, wurde eine farblose Kristallnadel der Größe 0,35·0,05·0,07 mm direkt auf dem Ein - kristalldiffraktometer bei -80°C vermessen. Die Gitterkonstanten wurden in gleicher Weise wie bei der triklinen Modifikation be - stimmt und verfeinert. Eine Auswertung der systematischen Aus - löschungen und die nachfolgende Rechnung führten auf die Raum - gruppe C2/c.

Tab. 4: Kristalldaten der monoklinen Modifikation von AuBr·Pyridin

Summenformel	$AuBrNC_5H_5$
Molmasse	355,98
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)
Gitterkonstanten	a = 1225,9(2) pm
	b = 1522,2(3) pm
	c = 1459,7(3) pm
	ß = 97,82(2)°
Zellvolumen	$V = 2698{,}4 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten	Z = 16
Dichte	ϱ_x = 3,51 g·cm^{-3}
F(000)	= 2496
Absorptionskoeff.	μ = 275,3 cm^{-1}

1.5. Strukturbestimmung der monoklinen Modifikation von AuBr·Pyridin

Die Registrierung der Intensitäten erfolgte mit ω/θ-scan im Beugungs - winkelbereich $\theta = 3\text{-}24^{o}$ mit monochromatischer MoK_{α}-Strahlung. Von 4443 erfaßten Reflexen blieben nach der Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters 1182 unabhängige Intensitätswerte mit $I>2\sigma(I)$, die der weiteren Rechnung zugrunde gelegt wurden. Die Lösung gelang durch eine Pattersonsynthese [35], deren Vektoren nur mit zwei unabhängigen $AuBr_2^-$-Ionen konsistent sind, die auf zweizähligen Lagen sitzen. Eine Verfeinerung der Lagen der Au- und Br-Atome führte auf einen R-Wert von 0,124. Nachfolgenden Differenzfouriersynthesen wurden die Lagen der Pyridinringe entnommen. Die Verfeinerung aller Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen R-Wert von 0,090. Bei Berück - sichtigung anisotroper Temperaturparameter für die Au- und Br-Atome und der Einbeziehung berechneter H-Atompositionen konvergierte der Güte - faktor zu 0,071.

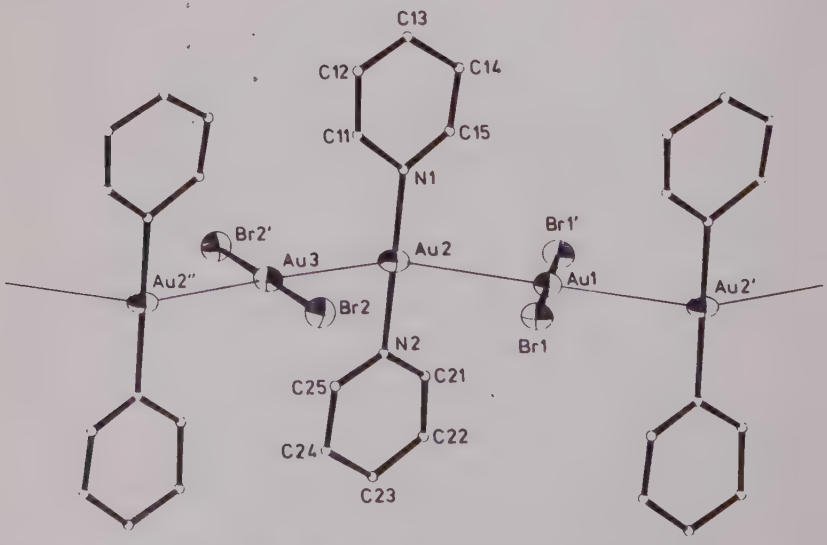


Abb.3: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von AuBr·Py in C2/c.

Eine nachträglich durchgeführte Absorptionskorrektur nach der Methode von WALKER und STUART [36] verbesserte den R-Wert der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren auf 0,041, mit anisotropen Temperatur - faktoren ergab sich der endgültige R-Wert von 0,033. Die Ortskoor - dinaten und isotropen Temperaturparameter sind in Tabelle 5 angegeben.

Tab. 5: Orts - und isotrope Temperaturparameter Beq [$10^4 pm^2$] der monoklinen Modifikation von AuBr·Pyridin. Die Temperaturparameter entsprechen dem Ansatz aus Tabelle 2.

Atom	x	y	z	Beq
Au1	0,000	0,1017(1)	0,250	2,16(2)
Au2	0,25545(7)	0,10310(7)	0,35665(6)	2,38(2)
Au3	0,500	0,1066(1)	0,250	2,36(2)
Br1	0,0458(2)	0,1010(2)	0,0964(1)	2,60(4)
Br2	0,4368(2)	0,1060(2)	0,0881(2)	2,95(5)
N1	0,255(2)	0,235(1)	0,368(1)	2,9(4)
N2	0,256(2)	-0,031(1)	0,360(1)	2,7(4)
C11	0,340(2)	0,284(2)	0,351(1)	2,1(5)
C12	0,343(2)	0,371(2)	0,366(2)	2,9(5)
C13	0,251(2)	0,416(2)	0,394(2)	3,2(6)
C14	0,165(2)	0,364(2)	0,409(1)	2,0(4)
C15	0,168(2)	0,275(1)	0,397(2)	2,1(5)
C21	0,173(2)	-0,072(2)	0,390(1)	3,1(6)
C22	0,176(2)	-0,164(1)	0,394(1)	2,2(4)
C23	0,260(2)	-0,212(2)	0,372(1)	2,9(5)
C24	0,350(2)	-0,167(2)	0,344(2)	2,7(5)
C25	0,343(2)	-0,076(2)	0,337(2)	2,7(5)

Tab. 6: Anisotrope Temperaturparameter der monoklinen Modifikation von AuBr·Pyridin. Definition der Parameter B_{ij} [10^4 pm^2] siehe Tabelle 3 . Standarabweichungen in Klammern.

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Au1	2,01(4)	2,30(4)	2,20(4)	0	0,40(4)	0
Au2	2,68(3)	2,10(3)	2,28(3)	-0,01(4)	0,08(3)	0,07(4)
Au3	2,04(5)	2,30(5)	2,78(5)	0	0,46(4)	0
Br1	2,77(8)	2,84(9)	2,34(8)	0,0(1)	0,90(7)	-0,16(9)
Br2	2,67(9)	3,4(1)	2,75(9)	-0,0(1)	0,24(8)	-0,1(1)
N1	1,8(8)	4,1(9)	2,1(8)	0,9(8)	-1,7(7)	0,3(8)
N2	4,1(9)	2,9(8)	1,4(6)	-0,3(8)	1,3(6)	0,0(7)
C11	0,6(8)	3(1)	2,5(9)	-0,9(8)	-0,5(7)	-0,3(8)
C12	4(1)	2(1)	3(1)	-1,1(8)	0,4(9)	-0,0(8)
C13	3(1)	4(1)	2,2(9)	1(1)	-0,6(9)	-0,8(9)
C14	1,9(9)	3(1)	1,3(7)	-0,3(8)	1,0(7)	-0,3(7)
C15	1,6(9)	2,1(9)	2,5(9)	1,2(8)	-0,6(8)	0,7(8)
C21	5(1)	3(1)	0,9(8)	-1(1)	-0,1(9)	0,4(8)
C22	2,0(8)	3(1)	1,9(8)	1,9(8)	1,8(6)	1,6(7)
C23	5(1)	3(1)	1,5(8)	0(1)	2,0(8)	-0,3(8)
C24	2(1)	3(1)	3(1)	-0,8(9)	0,0(8)	-1,3(8)
C25	0,8(8)	4(1)	3(1)	0,3(9)	-0,1(7)	-0,7(9)

1.6. Vergleichende Strukturbetrachtung der beiden Modifikationen von AuBr·Pyridin

Beide Modifikationen sind aus weitgehend linearen $AuPy_2$- und $AuBr_2$-Ionen aufgebaut, die im Kristall durch schwache Gold-Gold-Wechsel - wirkungen zu größeren Einheiten verknüpft sind. In der triklinen Modifikation liegen vierkernige Baugruppen $AuBr_2$-$AuPy_2$-$AuPy_2$-$AuBr_2$ mit der Punktsymmetrie C_i vor (Abb. 1 und 2). AuCl·Pyridin bildet eine analog gebaute Au_4-Zickzack-Kette, die Strukturen sind jedoch nicht isotyp [13].

Die monokline Struktur stellt dagegen einen neuen Typ in der Reihe AuX·Pyridin dar. Wie Abbildung 3 zeigt, sind die $AuBr_2$- und $AuPy_2$-Einheiten in alternierender Folge zu polymeren Ketten verknüpft. An den Goldatomen der $AuPy_2$-Gruppen schließen die Au-Au-Au-Bindungen einen Winkel von $126{,}5^{o}$ ein (Tab. 7), während die Kette an den $AuBr_2$-Einheiten linear weiterführt. Die $AuPy_2$-Einheiten stehen in beiden Strukturvarianten nahezu senkrecht auf der Ebene der Au-Au-Ketten, die $AuBr_2$-Hanteln liegen mit geringen Ab - weichungen in dieser Ebene. Es resultiert - wie bei AuCl·Pyridin und AuI·Pyridin [37] - ein möglichst großer Ligandenabstand. Die Gold- und Bromatome liegen in einer Ebene parallel zu (101). In Richtung [010] wechseln sich Schichten aus gleichsinnig orientierten Pyridinringen mit Gold-Ketten ab.

In Übereinstimmung mit den entsprechenden Cu(I)-Verbindungen [2,3] nehmen die Metall-Metall-Abstände in den tetrameren Einheiten beim Übergang vom Chlor- zum Iodderivat ab. Die monokline Kettenstruktur zeigt dagegen die größten Abstände in der Reihe AuX·Pyridin (Tab.7). Da die Abstände in beiden Modifikationen deutlich länger sind als in AuI·Pyridin oder in elementarem Gold, kann nur von schwachen Metall-Metall-Wechselwirkungen gesprochen werden. Die anderen Ab - stände in den beiden Strukturen zeigen keine signifikanten Unter - schiede zu den Werten vergleichbarer Verbindungen.

Tab. 7: Abstände und Winkel in den zentralen Baugruppen der beiden Modifikationen von AuBr·Pyridin im Vergleich mit AuCl·Pyridin und AuI·Pyridin [37]. Standardabweichungen in Klammern.

Verbindung Raumgruppe	AuBr·Py C2/c	AuBr·Py P$\bar{1}$	AuCl·Py C2/c	AuI·Py Pnnm
Abstände in pm				
Au1 - Au2	330,2(2)	324,6(1)	324,9(3)	299,0(1)
Au2 - Au2'	-	349,6(2)	341,6(4)	329,1(1)
Au2 - Au3	356,3(2)	-	-	-
Au1 - X1	239,0(3)	238,5(3)	229(1)	253,9(1)
Au1 - X2	-	238,5(3)	226(1)	254,8(1)
Au3 - X2	238,9(3)	-	-	-
Au2 - N1	195(3)	205(2)	208(3)	202,0(5)
Au2 - N2	205(3)	203(2)	210(4)	-
Winkel in Grad				
Au2-Au1-Au2'	179,4(1)	-	-	-
Au1-Au2-Au2'	-	93,98(4)	88,1(3)	180,00(3)
Au1-Au2-Au3	126,45(4)	-	-	-
Au2-Au3-Au2'	178,3(1)	-	-	-
Au2-Au1-X1	96,4(1)	93,85(7)	97,9(5)	96,36(2)
Au2-Au1-X2	-	87,88(7)	84,3(5)	88,29(2)
Au2-Au1-X'	83,6(1)	-	-	-
Au2-Au3-X2	75,7(1)	-	-	-
Au2-Au3-X2'	104,3(1)	-	-	-
Au1-Au2-N1	90,3(9)	91,3(5)	95(1)	87,8(2)
Au1-Au2-N2	91,1(9)	92,2(5)	92(1)	-
Au3-Au2-N1	94,5(9)	-	-	-
Au3-Au2-N2	90,0(9)	-	-	-
X1-Au1-X2	-	178,2(1)	177,5(5)	175,4(3)
X1-Au1-X1'	179,3(3)	-	-	-
X2-Au3-X2'	179,6(3)	-	-	-
N1-Au2-N2	173(1)	175,1(8)	173(1)	-
N1-Au2-N1'	-	-	-	175,3(1)

Tab. 8: Abstände und Winkel in den Pyridinliganden der beiden Modifikationen von AuBr·Pyridin.

AuBr·Pyridin in $P\bar{1}$		AuBr·Pyridin in C2/c	
Abstände in pm			
N1 - C11	129(1)	N1 - C11	132,9(9)
N1 - C15	135,0(9)	N1 - C15	137(1)
C11 - C12	134(1)	C11 - C12	142(2)
C12 - C13	143(1)	C12 - C13	135(2)
C13 - C14	136(1)	C13 - C14	137(2)
C14 - C15	136,7(9)	C14 - C15	142(2)
N2 - C21	132(1)	N2 - C21	132(2)
N2 - C25	134,9(9)	N2 - C25	136(1)
C21 - C22	140(1)	C21 - C22	138(1)
C22 - C23	135(1)	C22 - C23	137(2)
C23 - C24	140(1)	C23 - C24	136(2)
C24 - C25	139(1)	C24 - C25	138(2)
Winkel in Grad			
N1 - C11 - C12	121(1)	N1 - C11 - C12	122,5(7)
N1 - C15 - C14	118(1)	N1 - C15 - C14	121,8(7)
C11 - N1 - C15	122(1)	C11 - N1 - C15	118,4(7)
C11 - C12 - C13	120(1)	C11 - C12 - C13	120,2(7)
C12 - C13 - C14	119(1)	C12 - C13 - C14	116,0(7)
C13 - C14 - C15	120(1)	C13 - C14 - C15	120,9(7)
N2 - C21 - C22	122(1)	N2 - C25 - C24	121,7(7)
N2 - C25 - C24	121(1)	N2 - C21 - C22	117,4(8)
C21 - N2 - C25	119,5(9)	C21 - N2 - C25	121,5(7)
C21 - C22 - C23	123,5(8)	C21 - C22 - C23	118(1)
C22 - C23 - C24	121(1)	C22 - C23 - C24	117,7(7)
C23 - C24 - C25	118(1)	C23 - C24 - C25	118,0(7)

1.7. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Bildung der beiden Modifikationen von AuBr·Pyridin.

Beide Strukturen unterscheiden sich aufgrund des ähnlichen Aufbaus energetisch wenig. Ein wichtiger Unterschied ist die verschiedene Anordung der $AuBr_2$- und $AuPy_2$-Hanteln zueinander. Die vierkernigen Einheiten der triklinen Modifikation enthalten die $AuPy_2$-Gruppen benachbart im Inneren der tetrameren Einheit, die $AuBr_2$-Hanteln sitzen an der Peripherie. Im Vergleich zu der alternierenden Anordnung in den polymeren Ketten der monoklinen Struktur ergibt sich hier ein stärkerer Dipolcharakter, der in polaren Lösungsmitteln einen Energiegewinn durch Solvatisierung und damit eine Stabilisierung bewirkt. In Ethanol fällt deshalb nur die trikline Modifikation an. Unpolare Lösungsmittel verringern den Stabilisierungseffekt stark, sodaß in Toluol neben der triklinen zu etwa 25% die monokline Modifikation auskristallisiert.

2. Bromo(2-methylpyridin)gold(I)

2.1. Darstellung und Eigenschaften

Bei der Reaktion von Bromo(dibenzylsulfid)gold(I) mit 2-Methylpyridin (=2-Picolin) in Acetonitril bei Raumtemperatur entsteht Bromo(2-Pico - lin)gold(I) (=AuBr·2-Picolin) in Form feiner, zu Büscheln verwachsener, farbloser Kristallnadeln. Um für die Röntgenstrukturanalyse Kristalle geeigneter Größe und Qualität zu erhalten, muß die Kristallisation sehr langsam ablaufen. Bewährt hat sich zu diesem Zweck eine Methode, bei der verdünnte Lösungen beider Reaktionspartner durch eine Glasfritte langsam ineinanderdiffundieren (siehe experimenteller Teil). Nach mehr - wöchigem Stehen des Reaktionsgefäßes im Kühlschrank entstehen Einkri - stalle mit den gewünschten Eigenschaften.

AuBr·2-Picolin ist bei Raumtemperatur und Lichteinwirkung etwa zwölf Stunden stabil, dann beginnt unter Abgabe der Base und Ausscheidung von Gold eine merkliche Zersetzung. In verschlossenen, gekühlten Gefäßen ist die Verbindung monatelang haltbar.

Bei Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht zeigen die Kristalle eine purpurfarbene Lumineszenz, die bereits während der Reaktion auftritt sobald die Base mit ungelöstem AuBr·Dibenzylsulfid in Berührung kommt. Wird die Verbindung mit flüssigem Stickstoff stark abgekühlt, treten eine blaue und eine rote Phase auf. Diese Eigenschaft wird allgemein als Lumineszenzthermochromie bezeichnet [23].

2.2. Kristalldaten und Raumgruppe von AuBr·2-Picolin

Für die Kristallstrukturanalyse wurde von einem größeren Kristall ein Bruchstück der Größe 0,12·0,05·0,30 mm abgetrennt, das sich durch gut

ausgebildete Kristallflächen auszeichnete. Die auf einer Buerger-Präzessionskamera unter Kühlung auf -60°C angefertigten Filmaufnahmen ergaben die groben Gitterkonstanten und die monoklinen Raumgruppen P2/n oder Pn.

Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte in gleicher Weise wie bei AuBr·Pyridin auf dem Automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 [32]. Tabelle 9 zeigt die Kristalldaten der Verbindung.

Tab. 9: Kristalldaten von AuBr·2-Picolin

Summenformel	$AuBrNC_6H_7$
Molmasse	370,01
Raumgruppe	P2/n (Nr.13)
Gitterkonstanten	a = 822,5(4) pm
	b = 322,5(5) pm
	c = 1452,6(6) pm
	ß = 93,54°
Zellvolumen	$V = 370,00 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten	Z = 2
Dichte	$\varrho_x = 3,20$ g·cm^{-3}
F(000)	= 328
Absorptionskoeff.	$\mu = 241,5$ cm^{-1}

2.3. Strukturbestimmung von AuBr·2-Picolin

Im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$-$37°$ wurden 4017 Reflexe mit monochromatischer MoK_α-Strahlung gemessen. Nach LP- und empirischer Absorptionskorrektur [33] blieben nach Mittelung über die symmetrieverknüpften Intensitäten 1126 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Die Strukturlösung wurde zunächst in

zentrosymmetrischen Raumgruppe P2/n versucht. Eine Pattersonsynthese [34] lieferte die Lagen eines Gold- und eines Bromatoms, deren Verfeinerung mit isotropen Temperaturparametern einen R-Wert von 0,102 ergab. Nachfolgende Differenzfouriersynthesen zeigten keine sinnvollen Atomlagen für den noch fehlenden Liganden.

Erst nach Berücksichtigung einer Fehlordnung des ganzen Moleküls durch den Besetzungsfaktor 0,5 für alle Atome konnten die restlichen Atomlagen bestimmt werden. Die Verfeinerung aller Atome außer Wasserstoff mit isotropen Temperaturparametern ergab einen R-Wert von 0,087. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren und Einbeziehung der berechneten Wasserstoffpositionen in die Strukturfaktorrechnung konvergierte der Gütefaktor schließlich zum endgültigen Wert von 0,033.

Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in den Tabellen 10 und 11 in Form der Lage und Temperaturparameter angegeben.

Tab. 10: Lage - und isotrope Temperaturparameter $B_{eq}[10^4 pm^2]$ der Atome in AuBr·2-Picolin. Definition von B_{eq} siehe Tabelle 2, Standardabweichungen in Klammern. Die Multiplizität aller Atome beträgt 0,5.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Au	0,750	0,1571(2)	0,250	1,897(6)
Br	0,8220(2)	0,1528(7)	0,4119(1)	3,14(3)
N	0,503(1)	0,156(5)	0,2310(8)	2,0(2)
C1	0,441(2)	0,161(6)	0,141(1)	2,3(2)
C2	0,275(2)	0,148(6)	0,121(1)	3,0(3)
C3	0,171(2)	0,126(6)	0,192(2)	3,9(4)
C4	0,239(2)	0,137(5)	0,282(1)	2,8(3)
C5	0,403(2)	0,134(5)	0,300(1)	2,1(2)
C6	0,480(2)	0,122(5)	0,394(1)	2,8(3)

Tab. 11: Anisotrope Temperaturparameter der Atome in AuBr·2-Picolin. Definition der Parameter B_{ij} [10^4 pm^2] siehe Tabelle 3. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Au	1,726(9)	1,98(1)	1,99(1)	0	0,124(9)	0
Br	3,72(6)	3,50(7)	2,19(5)	0,18(7)	0,14(5)	-0,01(7)
N	1,8(3)	2,0(4)	2,1(4)	0,3(4)	0,2(3)	0,4(5)
C1	2,1(4)	2,0(5)	3,0(5)	-0,2(6)	0,2(4)	0,5(7)
C2	2,8(5)	2,1(6)	3,8(6)	0,2(6)	-1,4(5)	-0,1(7)
C3	1,8(4)	2,2(7)	8(1)	0,3(5)	-0,9(6)	0,8(9)
C4	2,3(4)	1,5(5)	4,8(7)	0,5(5)	0,4(5)	-0,3(6)
C5	2,4(4)	1,5(5)	2,6(5)	-0,3(5)	0,1(4)	-0,9(5)
C6	4,4(7)	1,5(6)	2,5(5)	-0,2(6)	0,6(5)	0,2(5)

2.4. Diskussion der Struktur von AuBr·2-Picolin

Das auffallende Strukturelement sind die zu linearen, polymeren Ketten angeordneten $AuBr_2$- und $AuPic_2$-Einheiten. Da die Ketten in Richtung [010] verlaufen, entspricht der Metall-Metall-Abstand mit 322,5 pm genau der Gitterkonstante b. Innerhalb der Ketten können zwischen den Goldatomen schwache Wechselwirkungen angenommen werden. Aufgrund des ionischen Charakters der Grundeinheiten ist es wahrscheinlich, daß sie die Ketten in alternierender Folge ...-$AuBr_2$-$AuPic_2$-$AuBr_2$-$AuPic_2$-... aufbauen. Die Fehlordnung der Moleküle entsteht durch verschiedene Stapelung benachbarter Ketten relativ zueinander. Wie die Abbildungen 4

und 5 zeigen können identische Hanteln zweier Ketten in Richtung [010] entweder auf gleicher Höhe sitzen oder aber versetzt angeordnet sein. Beide Möglichkeiten sind im Kristall zu je 50% verwirklicht.

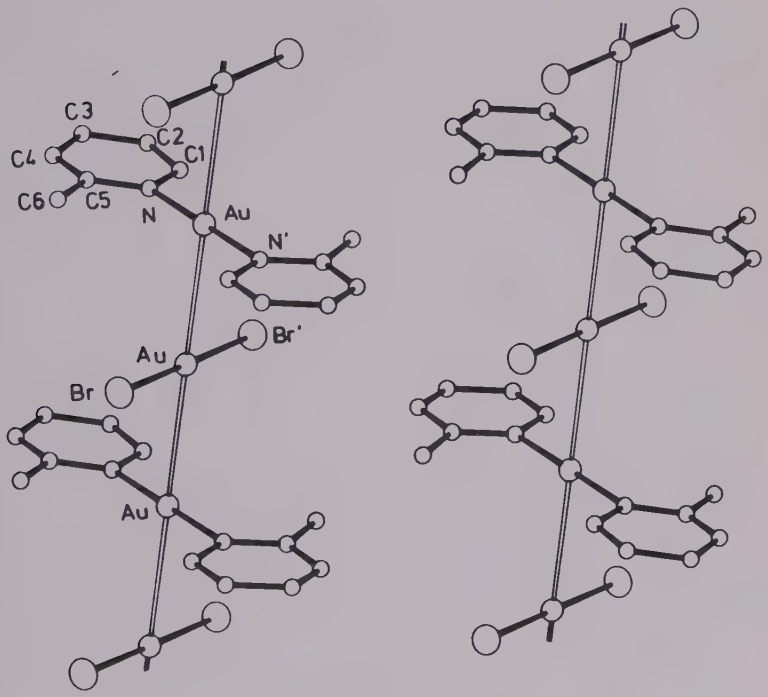


Abb.4: Mögliche Anordnung zweier Au-Au-Ketten im fehlgeordneten AuBr·2-Picolin .Identische Hanteln sitzen auf gleicher Höhe.

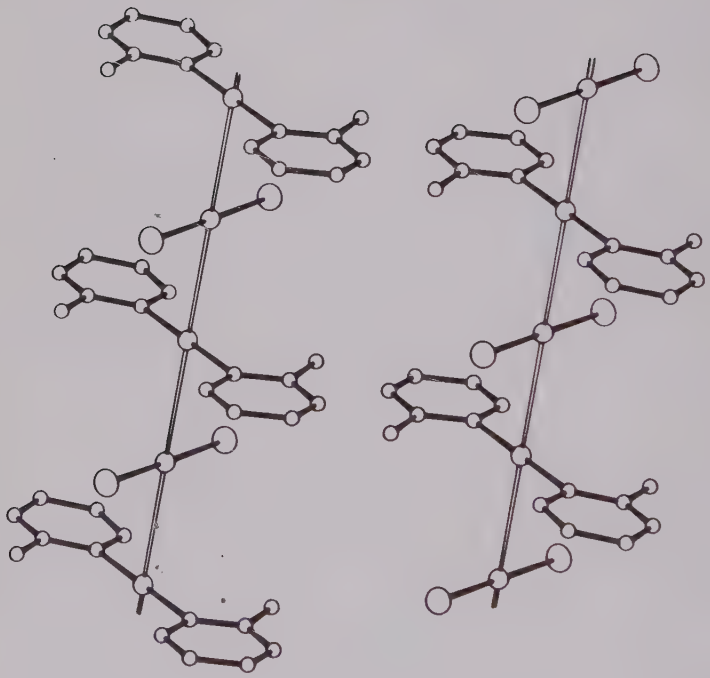


Abb.5: Weitere Anordnungsmöglichkeit der Au-Au-Ketten in AuBr·2-Picolin: identische Hanteln sind gegeneinander versetzt.

Die Elementarzelle enthält folglich im Mittel eine $AuBr_2$- und eine $AuPic_2$-Hantel (Abb.5). In den beiden Modifikationen von AuBr·Pyridin stehen die Hanteln - in Kettenrichtung gesehen - nahezu senk - recht aufeinander, bei AuBr·2-Picolin wird der Winkel auf der Seite der in 2-Stellung sitzenden Methylgruppe auf 108,6° aufge - weitet. Der Bindungswinkel in den Hanteln beträgt im Fall der $AuBr_2$ - Einheiten nahezu, bei den $AuPic_2$-Hanteln exakt 180°. Die Ab - stände vom Metall zu Brom und Stickstoff unterscheiden sich nur wenig von denen in AuBr·Pyridin, die zu erwartende Geometrie des aro - matischen Ringes ist bis auf geringe Abweichungen verwirklicht (Tabelle 12).

Tab. 12: Interatomare Abstände und Winkel in AuBr·2-Picolin. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm		Winkel in Grad	
Au - Au	322,5(0)	Au - Au - Au	180,00(0)
Au - Br	238,9(1)	Br - Au - Br	179,33(9)
Au - N	203,2(8)	N - Au - N	180,00(0)
N - C1	137(1)	C1 - N - C5	120,3(9)
N - C5	134(1)	N - C1 - C2	121(1)
C1 - C2	139(2)	N - C1 - C2	121(1)
C2 - C3	139(2)	N - C5 - C4	120(1)
C3 - C4	139(2)	N - C5 - C6	116(1)
C4 - C5	136(2)	C1 - C2 - C3	119(1)
C5 - C6	146(2)	C2 - C3 - C4	118(1)
		C4 - C5 - C6	124(1)

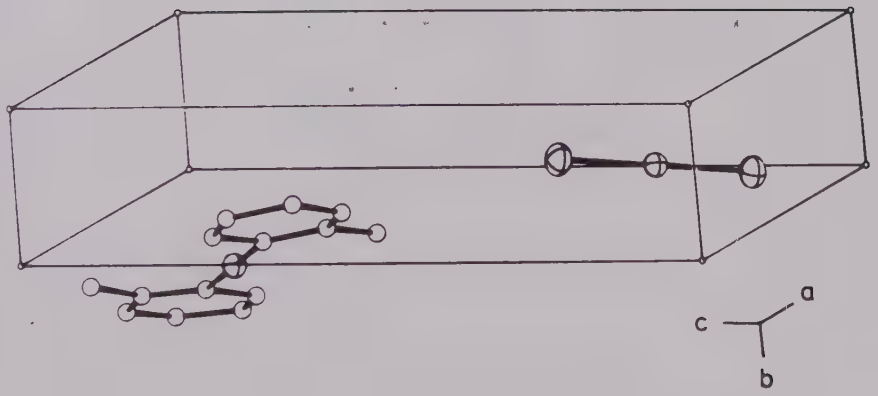


Abb.6: Elementarzelle von AuBr·2-Picolin.

3. Bromo(2,4,6-trimethylpyridin)gold(I)

3.1. Darstellung und Eigenschaften

Die in gleicher Weise wie bei AuBr·2-Picolin durchgeführte Umsetzung von AuBr·Dibenzylsulfid mit 2,4,6-Trimethylpyridin (=Kollidin) liefert Bromo(2,4,6-trimethylpyridin)gold(I) (=AuBr·Kollidin). Die Verbindung fällt normalerweise als weißes Pulver an, bei langsamer Kristallisation bilden sich lange, farblose Kristallnadeln mit einer ausgeprägten Tendenz zur Zwillingsbildung. Bei Anwendung von Kristallisationsmethoden, die eine sehr langsame Kristallisation erzwingen (siehe experimenteller Teil), bildeten sich Kristalle, die vom Aussehen her eine gute Qualität vermuten ließen. Während der Kristallstrukturanalyse zeigte sich jedoch, daß es sich durchweg um Zwillinge handelte.

Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schlecht, in Acetonitril und Ethanol mäßig, in Toluol relativ gut löslich. Bei Raumtemperatur und offenem Gefäß beginnt die Zersetzung der festen Substanz nach etwa einem Tag merklich. In verschlossenen Gefäßen unter Kühlung und Lichtausschluß ist sie monatelang lagerfähig.

Bei Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht zeigt die Verbindung im festen Zustand eine orangefarbene Lumineszenz, deren Farbe sich bei Abkühlung auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs nach rot verschiebt.

3.2. Probleme bei der Strukturbestimmung eines Zwillings.

Das grundsätzliche Problem bei der Bestimmung der Struktur eines verzwillingten Kristalls ist die Überlagerung der zwei reziproken Gitter zu einem Beugungsbild. Einen Speziallfall stellen die meroedrischen Zwillinge dar, bei denen z. B. ein reziprokes Gitter in einer Richtung um 180^{o} gedreht auf dem anderen liegt. Es fallen so alle Reflexe des einen Gitters mit denen des anderen exakt zusammen. Im allgemeinen sind jedoch die Mehrzahl der Reflexe getrennt, nur in bestimmten Zonen tritt eine Überlagerung auf.

Um die Struktur eines verzwillingten Kristalls zu bestimmen, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten :

a) Bei der Messung wird durch geeignete Wahl der Orientierungsmatrix das reziproke Gitter der Zwillingshälfte vermessen, die die größeren Intensitäten liefert. Durch Buerger-Präzessionsaufnahmen werden die Schichten ermittelt in denen die Reflexe beider Hälften aufeinanderfallen. Diese Schichten werden entweder nicht gemessen oder bei der Rechnung nicht berücksichtigt.

b) Die Messung wird wie im Fall a) durchgeführt. Die Addition der Intensitäten in aufeinanderfallenden Reflexen wird in der Rechnung durch Einführung je eines Strukturfaktoranteils für beide Zwillingshälften d. h. durch Ersetzen von F_c^2 durch die Summe $F_{c1}^2+s\cdot F_{c2}^2$ berücksichtigt (s=Zwillingsfaktor). Diese Methode wird vor allem für meroedrische Zwillinge angewendet [38,39].

Um das Auffinden von Reflexen nur eines reziproken Gitters für die Bestimmung der Orientierungsmatrix zu erleichtern ist es vorteilhaft, wenn sich die Intensitäten identischer Reflexe der beiden Zwillingsindividuen stark unterscheiden. Damit nahe beieinanderliegende Zwillingsreflexe bei der Messung nicht als ein Reflex gemessen werden, sollte der zu vermessende Kristall kleine Reflexbreiten besitzen, was bei verzwillingten Kristallen oft nicht der Fall ist.

3.3. Kristalldaten und Raumgruppe von AuBr·Kollidin

Für die Strukturbestimmung wurde eine Kristallnadel der Größe 0,07·0,05·0,45 mm verwendet, die scharfe Reflexe lieferte und deren Zwillingsreflexe mit gleicher Indizierung ein Intensitäts - verhältnis von etwa 10:1 zeigten. Unter Kühlung bei -60°C durch - geführte Buerger-Aufnahmen lieferten eine monokline Zelle deren systematischen Auslöschungen mit der Raumgruppe $P2_1/c$ konsistent sind. Die genauen Gitterdaten wurden auf dem Auto - matischen Vierkreisdiffraktometer mit 25 Reflexen hoher Beugungs - winkel bestimmt und verfeinert. Aus dem Zellvolumen ergaben sich nach der Methode von KEMPSTER und LIPSON [40] übereinstimmend vier Moleküle pro Elementarzelle. Die Bestimmung der Gitter - daten wurde wie die nachfolgende Messung unter Kühlung auf - 80°C durchgeführt.

Die ermittelten Daten sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tab. 13: Kristalldaten und Raumgruppe von AuBr·Kollidin

Summenformel		$AuBrNC_8H_{11}$
Molmasse		398,06
Raumgruppe		$P2_1/c$ (Nr.14)
Gitterkonstanten	a	= 896,4(8) pm
	b	= 1568,1(3) pm
	c	= 703,6(9) pm
	ß	= 102,5(3)°
Zellvolumen	V	= $965,4 \cdot 10^6 pm^3$
Formeleinheiten	Z	= 4
Dichte	ϱx	= 2,74 $g \cdot cm^{-3}$
F(000)		= 720
Absorptionskoeff.	μ	= 192,5 cm^{-1}

3.4. Strukturbestimmung von AuBr·Kollidin

Mit monochromatischer MoK_α-Strahlung und ω/θ-scan wurden im Bereich von θ= 3 - 25° 3509 Intensitäten erfaßt. Eine genaue Auswertung der Buerger-Präzessionsaufnahmen hatte ergeben, daß die Zwillingsreflexe in der Zone hk0 aufeinanderfallen. Diese Reflexe wurden in die weitere Rechnung nicht miteinbezogen. Nach Durchführung der LP- und empirischen Absorptionskorrektur [25] blieben 859 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I>3\sigma(I)$, die der weiteren Rechnung zugrunde gelegt wurden.

Eine Pattersonsynthese [34] lieferte die Lagen der auf den Inversionszentren 0,0,0 (2a) und 0,1/2,0 (2c) sitzenden Goldatome und die Lage des Bromatoms. Eine Verfeinerung der drei Atomlagen mit isotropen Temperaturparametern führte auf einen R-Wert von

0,111. Die anschließenden Differenzfouriersynthesen zeigten die Lagen der noch fehlenden Stickstoff- und Kohlenstoffatome. Die Verfeinerung der Lageparameter aller gefundenen Atome mit iso - tropen Temperaturparametern ergab einen R-Wert von 0,065, der sich mit anisotropen Temperaturparametern auf 0,033 verbesserte. Die abschließende Verfeinerung mit der zusätzlichen Einbeziehung der berechneten Wasserstoffpositionen in die Strukturfaktorrechnung lieferte den endgültigen R-Wert von 0,031.
Die Atompositionen und Temperaturparameter sind in Tabelle 14 und 15 dargestellt, interatomare Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 16.

Tab. 14: Orts- und isotrope Temperaturparameter $B_{eq}[10^4 pm^2]$ der Atome in AuBr·Kollidin. Definition von B_{eq} siehe Tabelle 2. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Au1	0,000	0,000	0,000	3,50(2)
Au2	0,000	0,500	0,000	2,64(2)
Br	-0,2309(3)	0,0764(1)	-0,1114(3)	4,15(4)
N	0,127(1)	0,3922(8)	0,046(2)	2,1(3)
C1	0,071(2)	0,315(1)	0,005(2)	3,2(4)
C2	0,150(2)	0,242(1)	0,036(2)	3,6(4)
C3	0,303(2)	0,244(1)	0,103(2)	3,6(3)
C4	0,370(2)	0,324(1)	0,141(2)	3,6(4)
C5	0,282(2)	0,397(1)	0,110(2)	3,2(4)
C11	-0,104(2)	0,313(1)	-0,083(2)	4,0(5)
C31	0,403(3)	0,167(1)	0,143(3)	4,9(5)
C51	0,352(2)	0,484(1)	0,155(3)	3,9(5)

Tab. 15: Anisotrope Temperaturparameter B_{ij} [$10^6 pm^3$] von AuBr·Kollidin. Der Ansatz von B_{ij} ist in Tabelle 3 aufgeführt. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Au1	3,39(4)	3,39(4)	3,74(4)	-0,70(5)	0,85(3)	-0,46(6)
Au2	2,78(3)	2,48(3)	2,63(3)	-0,05(5)	0,58(3)	0,02(5)
Br	3,97(7)	4,29(8)	4,01(8)	-0,30(9)	0,47(6)	-0,2(1)
N	1,7(5)	2,7(6)	2,0(5)	-0,2(4)	0,4(4)	0,4(5)
C1	4,9(8)	2,0(6)	3,3(7)	0,8(7)	2,1(6)	1,2(6)
C2	6,0(9)	4,1(8)	0,7(5)	-0,4(9)	0,4(5)	0,1(8)
C3	5,7(8)	3,4(7)	2,3(5)	2,1(9)	2,3(5)	1,2(8)
C4	3,9(8)	4,8(9)	2,5(7)	2,1(7)	1,5(6)	0,4(7)
C5	3,3(7)	4,7(9)	1,9(6)	-0,0(7)	1,4(5)	-0,3(7)
C11	6(1)	4,0(9)	1,6(7)	-0,9(9)	-0,8(7)	-0,7(7)
C31	9(1)	3,2(8)	2,7(8)	1,9(9)	1,0(8)	-0,4(7)
C51	3,5(8)	4(1)	4,4(9)	-0,2(7)	0,1(7)	-0,2(8)

3.5. Beschreibung der Struktur von AuBr·Kollidin

Die Grundeinheiten der Kristallstruktur sind wie bei den bisher beschriebenen Verbindungen der Reihe AuX·L (L = aromatische N-Base, X = Cl,Br,I) die Hanteln X-Au-X und L-Au-L. Der Bindungs - winkel innerhalb der Hanteln beträgt - bedingt durch die Symmetrie - exakt 180^{o}. Die Hanteln sind in Richtung [001] in alternierender Folge zu polymeren Ketten verknüpft. Der Gold-Gold-Abstand ent - spricht mit 351,8 pm der halben Gitterkonstante c. In Kettenrich - tung gesehen stehen die Hanteln nahezu senkrecht aufeinander. Eine ähnliche Orientierung wurde auch bei den beiden Modifikationen von AuBr·Pyridin beobachtet, während bei AuBr·2-Picolin durch die unsymmetrische Substitution in 2-Stellung der Winkel auf $108,6^{o}$ aufgeweitet ist. In Richtung [010] liegen die Ketten im Abstand der halben Gitterkonstante nebeneinander, wobei identische Hanteln benachbarter Ketten jeweils um eine Einheit versetzt angeordnet sind. Es resultiert in dieser Richtung ebenfalls eine lineare, polymere Anordnung der Hanteln (Abb.7). Allerdings sind die Metall - Metall-Abstände mit 784,1 pm hier so lang, daß Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen ausgeschlossen sind. Die in Abb.7 dar - gestellte Ebene parallel (100) wird durch die Gittertranslation in Richtung [100] vervielfacht.

Die Bindungsabstände von Gold zu Stickstoff sind nahezu identisch mit den Werten in den beiden Modifikationen von AuBr·Pyridin und in AuBr·2-Picolin, der Gold-Brom-Abstand ist etwa 4 pm länger als in diesen Verbindungen (Tab.16). Auffallend ist der eher leicht verkürzte Au-N-Abstand. Die am aromatischen Ring in 2- und 6-Stel - lung sitzenden Methylgruppen kommen sich infolge der ebenen An - ordnung der Ringe so nahe, daß die Methyl-C-Atome einen Abstand von 385 pm voneinander haben. Mit den van der Waals Radien nach PAULING [41] wäre ein Abstand von 400 pm (r_{Methyl} = 200 pm) zu er - warten.

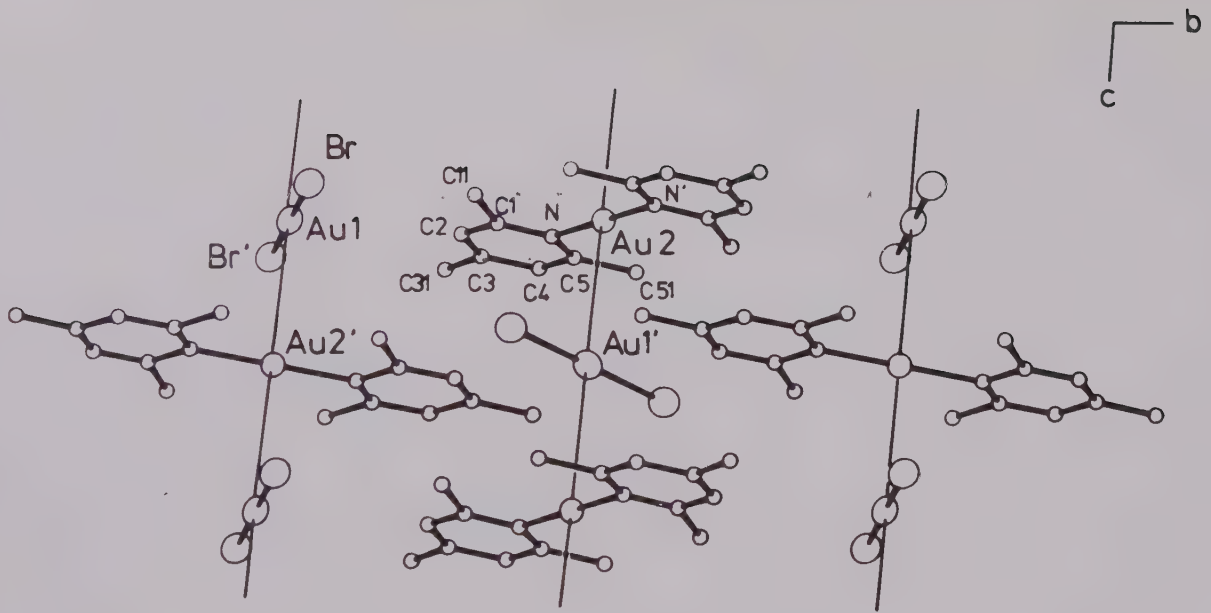


Abb.7: Darstellung der Ebene parallel (100) in AuBr·Kollidin.

Tab. 16: Bindungsabstände und -winkel in AuBr·Kollidin. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm

Au1 - Au2	351,8(0)	C3 - C4	139(2)
Au1 - Br	243,1(1)	C3 - C31	150(2)
Au2 - N	202,3(7)	C4 - C5	138(1)
N - C1	132(1)	C5 - C51	151(2)
N - C5	137(1)	C11 - C51	385(2)
C1 - C2	134(2)	C31 - C51	370(2)
C1 - C11	156(2)	C51 - C51	382(2)
C2 - C3	135(1)		

Winkel in Grad

Au1 - Au2 - Au1	180,00(0)	C1 - C2 - C3	120(1)
Au2 - Au1 - Au2	180,00(0)	C2 - C3 - C4	117(1)
Br - Au1 - Br	180,00(0)	C2 - C3 - C31	125(1)
N - Au2 - N	180,00(0)	C4 - C3 - C31	118(1)
C1 - N - C5	115,6(9)	C3 - C4 - C5	120(1)
N - C1 - C2	126(1)	N - C5 - C4	121(1)
N - C1 - C11	114,1(9)	N - C5 - C51	117,8(9)
C2 - C1 - C11	120(1)	C4 - C5 - C51	121,5(9)

Die resultierende sterische Beanspruchung führt jedoch nicht zu einer Aufweitung des Au-N-Abstandes, sondern zu einer Deformation des Picolinringes. Der Winkel C_1-N-C_5 ist um mindestens 3 Grad kleiner als in den bisher bekannten Kupfer- und Goldverbindungen MX·L (L = Aromatische N-Base), wo die Werte zwischen 118 und 124 Grad liegen [3,4].

Sterisch günstig wäre eine Aufweitung der Winkel N-C_1-C_{11} und N-C_5-C_{51}, was ein weiteres Auseinanderrücken der benachbarten Methylgruppen zur Folge hätte. Überraschenderweise beobachtet man hier, wie auch bei anderen Komplexen der Cu(I)- und Au(I)halogenide mit in 2- und 6-Stellung methylsubstituierten Pyridinbasen, Winkel die deutlich kleiner sind als der erwartete Wert.

4. Tetrabromo(2,2'-Bipyridin)digold(I,III)

4.1. Darstellung und Eigenschaften

Die Reaktion der beiden Ausgangsverbindungen AuBr·Dibenzylsulfid und 2,2' -Bipyridin in Acetonitril liefert nach etwa einstündigem Rühren bei Raumtemperatur unter Disproportionierung gemäß

$$3\ Au^{1+} \longrightarrow 2\ Au^{0} + Au^{3+}$$

das Produkt Tetrabromo(2,2'-Bipyridin)digold ($[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$) . Nach einigen Tagen bei -20°C fallen aus der Lösung würfelförmige, rote Kristalle aus, die bei Raumtemperatur stabil sind. Die Ver - bindung löst sich in polaren Solventien relativ gut, in unpolaren ist sie schwerlöslich.

4.2. Kristalldaten und Raumgruppe von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$

Ein Kristall der Größe 0,18·0,14·0,12 mm wurde für die Kristall - strukturuntersuchungen ausgewählt. Eine Auswertung der Buerger - Präzessionsaufnahmen ergab eine trikline Symmetrie und die un - gefähren Gitterkonstanten. Die genauen Gitterkonstanten wurden auf dem Automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 mit 25 Stan - dardreflexen hoher Beugungswinkel bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (Tab. 17).

Tab. 17: Kristalldaten und Raumgruppe von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$. Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$Au_2Br_4N_2C_{10}H_8$
Molmasse	871,67
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten	a = 1529,2(4) pm
	b = 762,6(2) pm
	c = 771,9(2) pm
	α = 118,7(2)°
	β = 87,5(2)°
	γ = 95,4(2)°
Zellvolumen	V = $786,1 \cdot 10^6 pm^3$
Formeleinheiten	Z = 2
Dichte	ϱ_x = 3,67 $g \cdot cm^{-3}$
F(000)	= 760
Absorptionskoeff.	μ = 286,72 cm^{-1}

4.3. Strukturbestimmung von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$

Auf dem Automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 wurden innerhalb der Beugungswinkelgrenzen von θ=3 bis 26° 6186 Reflexe mit monochromatischer MoK_α-Strahlung vermessen. Da eine Zersetzung des Kristalls im Röntgenstrahl nicht zu befürchten war, wurde die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die im Abstand von einer Stunde registrierten Intensitätskontrollreflexe zeigten während der gesamten Messung keinen signifikanten Intensitätsabfall. Nach LP-, empirischer Absorptionskorrektur [25] und Mittelung über die symmetrieabhängigen Reflexe blieben für die nachfolgende Rechnung 1506 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I>3\sigma(I)$. Es wurde zunächst die Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die

sich im Lauf der Rechnung bestätigte. Durch Auswertung der Pat - tersonsynthese [34] konnten die Lagen von zwei unabhängigen Goldatomen erhalten werden, die sich mit isotropen Temperatur - parametern bis zu einem R-Wert von 0,322 verfeinern ließen.

Den vier höchsten Peaks der anschließenden Differenzfouriersynthese konnten vier Br-Atome zugeordnet werden, was den R-Wert der Ver - feinerung mit isotropen Temperaturparametern auf 0,097 senkte. Die Lagen aller C- und N-Atome des noch fehlenden Liganden zeigte die nächste Differenzfouriersynthese. Die Verfeinerung der gefundenen 18 Atome mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf den R-Wert von 0,066. Nach Einführung anisotroper Temperaturparameter und Ein - beziehung der berechneten Wasserstoffpositionen in die Strukturfak - torrechnung konvergierte der Gütefaktor zum endgültigen Wert von 0,039. Die berechneten Lage- und Temperaturparameter finden sich in Tabelle 18, Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 19 aufge - listet.

Tab. 18: Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome in $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$. Definition von B_{eq} siehe Tabelle 2. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Au1	0,24058(6)	0,4745(1)	0,2175(1)	3,55(2)
Au2	0,26647(7)	1,3309(1)	0,6647(1)	4,14(2)
Br1	0,3279(2)	0,7604(4)	0,4568(4)	5,80(8)
Br2	0,1409(2)	0,7047(4)	0,2341(4)	5,95(7)
Br3	0,1288(2)	1,3095(4)	0,5210(4)	5,03(6)
Br4	0,4050(2)	1,3618(4)	0,8077(4)	5,89(7)
N1	0,319(1)	0,264(3)	0,190(2)	4,0(5)
N2	0,168(1)	0,220(2)	0,014(2)	3,7(4)
C11	0,288(1)	0,067(2)	0,069(3)	2,9(4)
C12	0,333(2)	-0,089(5)	0,034(4)	7,1(9)

Fortsetzung Tab. 18

Atom	x	y	z	B_{eq}
C13	0,412(2)	-0,053(3)	0,127(3)	5,2(6)
C14	0,446(1)	0,145(3)	0,250(3)	4,3(5)
C15	0,398(2)	0,305(3)	0,279(3)	4,8(6)
C21	0,206(1)	0,048(2)	-0,028(3)	3,0(4)
C22	0,163(1)	-0,135(3)	-0,157(3)	4,0(5)
C23	0,084(2)	-0,136(3)	-0,239(3)	4,8(6)
C24	0,050(2)	0,038(4)	-0,203(3)	5,4(7)
C25	0,093(1)	0,217(3)	-0,067(3)	3,9(6)

Tab. 19: Anistrope Temperaturparameter $B_{ij}[10^4 pm^2]$ der der Atome in $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$. Definition von B_{ij} siehe Tabelle 3. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Au1	3,66(3)	3,16(3)	3,55(3)	0,63(3)	0,40(3)	1,34(2)
Au2	4,23(4)	4,13(3)	3,95(3)	0,34(3)	0,44(3)	1,88(2)
Br1	5,8(1)	4,4(1)	5,4(1)	-0,4(1)	-0,1(1)	0,98(8)
Br2	6,5(1)	4,38(9)	6,9(1)	2,54(9)	0,6(1)	2,35(7)
Br3	4,6(1)	4,86(9)	5,26(9)	-0,52(9)	-0,50(9)	2,22(7)
Br4	5,1(1)	7,4(1)	5,4(1)	1,0(1)	-0,11(9)	3,17(8)
N1	1,6(7)	6,3(8)	3,8(6)	-0,7(6)	0,0(5)	2,3(5)
N2	4,5(9)	3,5(6)	2,6(5)	-0,4(6)	-1,2(6)	1,0(4)
C11	4,0(9)	1,6(6)	2,8(6)	0,4(6)	1,1(6)	0,8(4)
C12	4(1)	9(2)	7(1)	-0(1)	1(1)	3(1)
C13	8(1)	2,6(7)	5,4(9)	1,8(9)	3(1)	2,0(6)
C14	1,3(7)	7,9(9)	6,1(7)	1,5(7)	1,3(6)	5,1(5)
C15	5(1)	4,2(8)	6,0(9)	0,6(8)	-2,0(8)	2,7(6)
C21	3,2(8)	2,0(6)	3,6(7)	1,6(5)	-0,4(6)	1,0(4)
C22	2,8(9)	5,8(8)	4,9(7)	1,3(7)	0,3(7)	3,6(5)
C23	4(1)	6,2(9)	4,9(8)	-0,0(9)	-1,2(8)	3,2(6)
C24	5(1)	7(1)	5,1(8)	-0(1)	-1,1(9)	3,7(6)
C25	3,3(9)	3,5(8)	4,1(8)	0,7(7)	-0,7(7)	1,0(6)

4.4. Diskussion der Struktur von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$.

Die Kristallstruktur der gemischtvalenten Verbindung besteht aus diskreten Ionen $[AuBr_2]^-$ und $[AuBr_2Bipy]^+$, die in der Elementarzelle - jeweils über Inversionszentren verknüpft - so weit voneinander entfernt angeordnet sind, daß keine Gold - Gold-Wechselwirkung auftritt. Der kürzeste Metall-Metall-Abstand beträgt 387,4 pm. Die Goldatome nehmen die für ihre Oxidationsstufe typische Koordination an. Das Gold(I) bildet mit zwei Brom - atomen eine nahezu lineare $AuBr_2$-Hantel mit fast identischen Au-Br-Abständen, während das Gold in der Oxidationsstufe +3 mit zwei Halogenatomen und den zwei Stickstoffatomen des Bipy - ridinliganden planar koordiniert ist. Die Abstände im Kation liegen im erwarteten Bereich . Die Bindungswinkel am Gold wei - chen bis zu $7,1^o$ von den theoretischen Werten ab (Tab. 20).

Die verwandte Verbindung Tribromo(2,9-dimethyl-1,10-phenan - throlin)gold(III) [42] enthält das Metall ebenfalls planar koordiniert mit Koordinationszahl vier. Drei Koordinations - stellen sind von Brom besetzt, die vierte Bindung geht zu einem Stickstoff des organischen Liganden, dessen Bindungs - abstand mit 208 pm im normalen Bereich liegt. Das zweite Stick - stoffatom ist etwa 50 pm weiter vom zentralen Metallatom ent - fernt und damit höchstens schwach gebunden. Wegen der steri - schen Hinderung durch die beiden Methylgruppen stehen die Ebenen der $AuBr_3$-Einheit und des Phenanthrolinliganden nahezu senkrecht aufeinander.

Tab. 20: Atomabstände und Bindungswinkel in $[AuBr_2bipy]^+$ $[AuBr_2]^-$. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm

Au1 - Au2	387,4(1)	N2 - C25	131(1)
Au1 - Br1	239,7(2)	C11 - C12	133(2)
Au1 - Br2	238,6(2)	C11 - C21	144(2)
Au2 - Br3	237,8(2)	C12 - C13	138(2)
Au2 - Br4	237,1(2)	C13 - C14	140(2)
Au1 - N1	202(1)	C14 - C15	140(2)
Au1 - N2	206,8(9)	C21 - C22	139(2)
N1 - C11	138(1)	C22 - C23	138(2)
N1 - C15	134(1)	C23 - C24	136(2)
N2 - C21	138(1)	C24 - C25	138(2)

Bindungswinkel in Grad

Br1 - Au1 - Br2	86,84(6)	C12 - C13 - C14	120(1)
Br3 - Au2 - Br4	178,21(6)	C13 - C14 - C15	119(1)
Br1 - Au1 - N1	97,1(3)	N1 - C15 - C14	119(1)
Br1 - Au1 - N2	177,7(3)	C11 - C21 - C22	124(1)
Br2 - Au1 - N1	176,1(3)	C21 - C22 - C23	119(1)
Br2 - Au1 - N2	95,4(3)	C12 - C11 - C21	123(1)
N1 - Au1 - N2	80,7(4)	N2 - C21 - C11	118(1)
C11 - N1 - C15	120(1)	N2 - C21 - C22	118(1)
C21 - N2 - C25	122(1)	C22 - C23 - C24	122(1)
N1 - C11 - C21	114(1)	C23 - C24 - C25	118(1)
N1 - C11 - C12	123(1)	N2 - C25 - C24	121(1)
C11 - C12 - C13	119(2)		

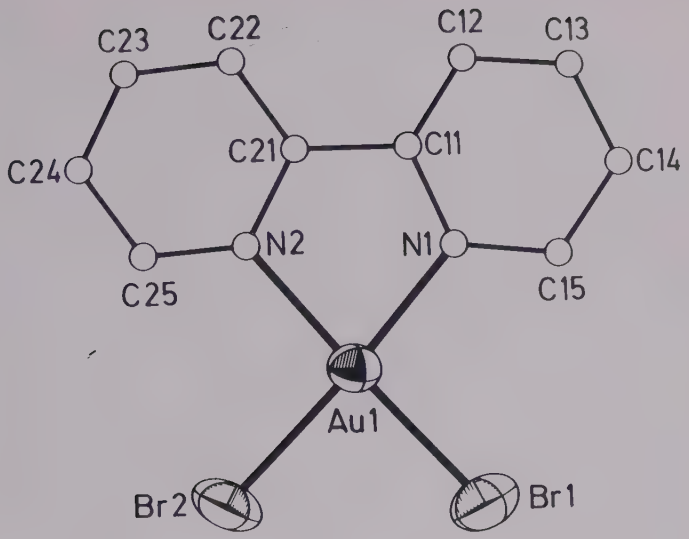


Abb.8: Struktur und Atombezeichnung im Kation $[AuBr_2bipy]^+$.

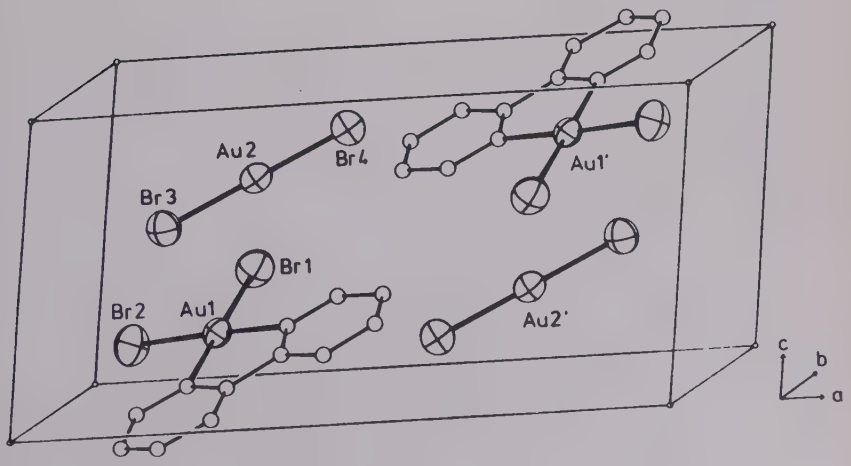


Abb. 9: Die Elementarzelle von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$.

II. INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

1. Allgemeines

IR-Spektren metallorganischer Verbindungen enthalten im Wellenzahlbereich über 400 cm^{-1} hauptsächlich Ligandenschwingungen, die über die Umgebung der zentralen Metallatome wenig Information liefern. Von größerem Interesse sind die Metall-Ligand-Schwingungen im langwelligen Teil des Spektrums. Sie erlauben Aussagen über die Koordination der Liganden an das Metall und geben damit bei Verbindungen mit unbekannter Struktur erste Strukturinformation. Die FIR-Spektren der in den vorigen Kapiteln beschriebenen Goldverbindungen wurden im Bereich von 680 bis 50 cm^{-1} registriert. Bei den folgenden Betrachtungen werden in den Verbindungen auftretende Gold-Gold-Wechselwirkungen, die bei relativ kurzen Metall-Metallabständen eine Rolle spielen können nicht berücksichtigt.

2. Spektren der Komplexe AuBr·L

2.1. Gold-Brom-Schwingungen

Wie die Strukturbestimmungen zeigen, enthalten alle beschriebenen Verbindungen lineare $AuBr_2^-$-Ionen mit der Symmetrie $D_{\infty h}$. Die Schwingungsanalyse ergibt für dreiatomige Moleküle dieser Symmetrie zwei IR-aktive Schwingungen, eine antisymmetrische Valenzschwingung der Rasse A_{1u} und eine Deformationsschwingung der Rasse E_{1u}. In Übereinstimmung mit der Literatur [43-48,50] sind die intensiven Banden im Bereich von 250 bis 255 cm^{-1} der Valenzschwingung und die Banden zwischen 70 und 80 cm^{-1} der Deformationsschwingung zuzuordnen. In planaren $[AuBr_4]^+$-Ionen bzw. $AuBr_3L$-Molekülen wurde für die antisymmetrische Valenzschwingung der transständigen Halogenatome ebenfalls eine Frequenz von 250 bis 260 cm^{-1} beobachtet [49-56].

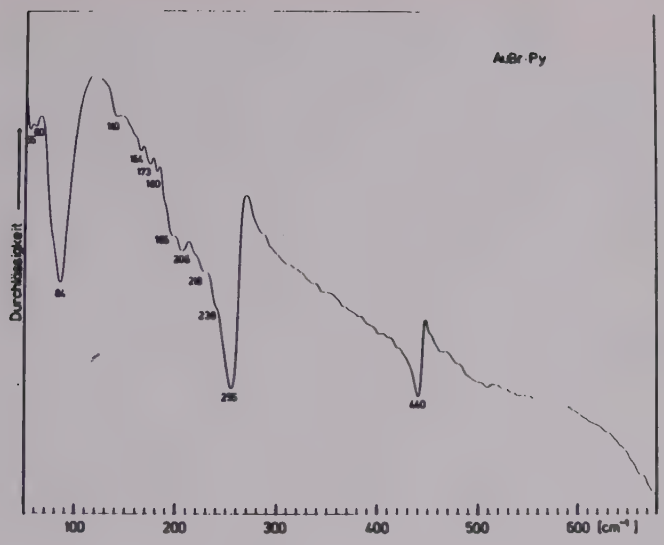


Abb. 10: FIR-Spektrum von AuBr·Pyridin

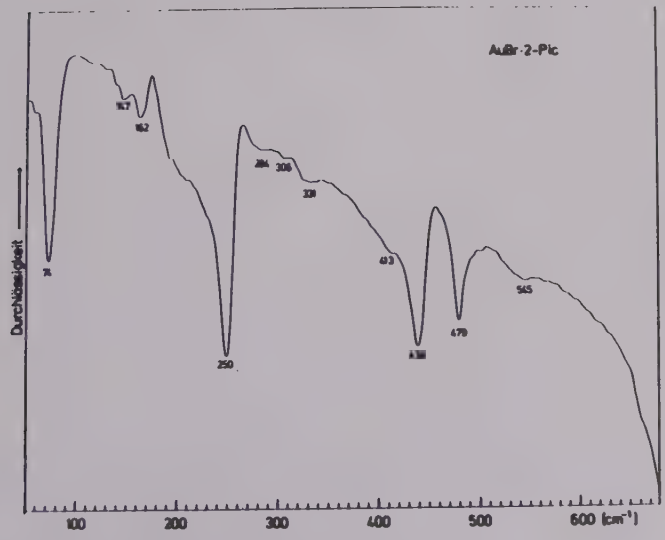


Abb. 11: FIR-Spektrum von AuBr·2-Picolin .

Die out-of-plane-Deformationsschwingung liegt gleichfalls bei 80 cm^{-1}. Die gegenläufigen Effekte der größeren Koordinations - zahl und der höheren Oxidationsstufe kompensieren sich hier offenbar. Eine gute Übereinstimmung der Bandenlagen entspre - chender Schwingungen ergab sich auch mit Pt(II)-Komplexen vom Typ $PtBr_2L_2$ (L=Pyridin-Derivate).

Das Spektrum von AuBr·Kollidin zeigt im Bereich der Gold-Brom - Deformationsschwingung zwei Banden, bei AuBr·Pyridin ist die zweite Bande als Schulter angedeutet. Vermutlich kommt es hier infolge eines Kristalleffekts zu einer Bandenaufspaltung.
Eine gleichartige Aufspaltung wurde von BRAUNSTEIN und CLARK [46] in Verbindungen der Formel $[R_4N][AuX_2]$ (X=Cl,Br,I;R=Ethyl,Butyl) und von STRÄHLE et al. in $Rb_2Au_2Br_6$ gefunden [50].

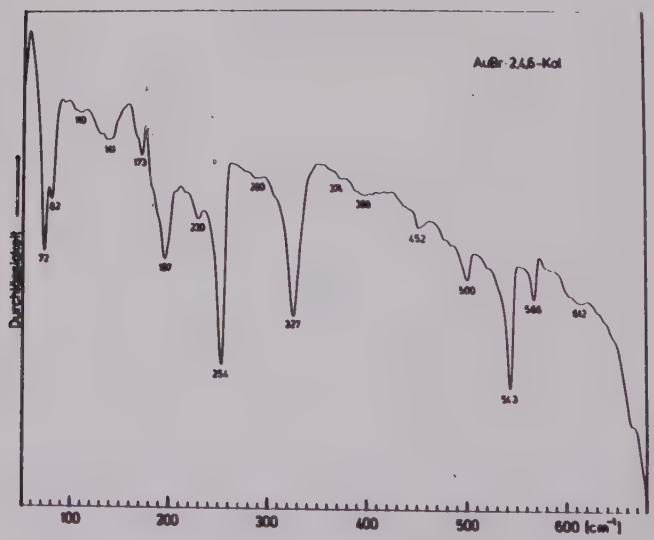


Abb. 12: FIR-Spektrum von AuBr·Kollidin

2.2. Gold-Stickstoff-Schwingungen

Die Kationen $[L\text{-}Au\text{-}L]^+$ besitzen abhängig von der Base L eine unterschiedliche Symmetrie, erkennbar an einer verschiedenen Zahl beobachtbarer Banden für das zentrale Fragment N-Au-N. Mit den symmetrisch substituierten Basen Pyridin und 2,4,6-Kollidin ergibt sich die Symmetrie D_{2h}, in der im IR eine antisymmetrische Valenz- und zwei Deformationsschwingungen auftreten. Bei stärkerer Abweichung des Bindungswinkels von 180° würde die Symmetrieernie - drigung nach C_{2v} zwei Valenz- und eine Deformationsschwingung erfordern. Das Kation $[L\text{-}Au\text{-}L]^+$ mit 2-Picolin als Base hat die Symmetrie C_{2h}, aus der im IR eine antisymmetrische Valenzschwingung und zwei Deformationsschwingungen resultieren. In Tabelle 21 sind die Punktsymmetrien der einzelnen Ionen und die zu erwartenden Banden nochmals zusammengestellt.

Tab. 21: Mögliche Punktsymmetrien der Einheiten $AuBr_2^-$ und AuL_2^+ mit den zu erwartenden Schwingungen.

Symmetrie	C_{2v}	C_{2h}	D_{2h}	$D_{\infty h}$
Ionen	$AuPy_2$ gewinkelt	$AuPic_2$	$AuPy_2$ linear $AuKol_2$	$AuBr_2$
	ν_s (A_1)IR,Ra	ν_s (A_g)Ra	ν_s (A_g)Ra	ν_s (A_{1g})Ra
	$\nu_{as}(B_1)$IR,Ra	$\nu_{as}(B_u)$IR	$\nu_{as}(B_{3u})$IR	$\nu_{as}(A_{1u})$IR
	δ (A_1)IR,Ra	π (A_u)IR	π (B_{1u})IR	δ (E_{1u})IR
		δ (B_u)IR	δ (B_{2u})IR	

ν=Valenzschwingung, π=out-of-plane-Deformationsschwingung, δ=in-plane-Deformationsschwingung, s=symmetr., as=antisymmetr.

Die Metall-Stickstoff-Streckschwingung wird in vergleichbaren Ver - bindungen einheitlich Banden im Bereich zwischen 250 und 300 cm^{-1} zugeordnet [56-59]. Nach CATTALINI et al. [56] liegen die ent - sprechenden Banden für Komplexe $AuBr_3 \cdot L$ (L=Pyridin und methyl - substituierte Pyridinderivate) zwischen 255 und 299 cm^{-1}. ADAMS [13] ordnete in den FIR-Spektren von $AuCl_3 \cdot Py$, $[AuPy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$, und $[AuCl_2Py_2][AuCl_2]$ die Banden bei 285,280 und 281 cm^{-1} der Gold - Pyridin-Streckschwingung zu. IR-spektroskopische Untersuchungen von $AuCl \cdot$Pyridin und $AuI \cdot$Pyridin [4,13] zeigten im angegebenen Bereich nur sehr schwache Absorptionen, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. In trans-PtL_2Br_2 (L=Pyridinderivate) liegen die entsprechenden Banden zwischen 269 und 300 Wellenzahlen [55]. Eine Ausnahme bilden in dieser Reihe die Komplexe mit 4-Picolin, deren Metall-Stickstoff-Streckschwingungen meist 30 bis 40 cm^{-1} höher ab - sorbieren.

In den vorliegenden FIR-Spektren von $AuBr \cdot$Pyridin, $AuBr \cdot$2-Picolin und $AuBr \cdot$Kollidin sind zwischen 284 und 290 cm^{-1} ebenfalls breite Banden von geringer Intensität zu beobachten, die aufgrund des Ver - gleichs mit der angegebenen Literatur als antisymmetrische Gold-Stick - stoff-Valenzschwingungen interpretiert werden.

Über die Lage der Gold-Stickstoff-Deformationsschwingungen exi - stieren nur spärliche Informationen. In den oben erwähnten Komplexen von AuCl und $AuCl_3$ mit Pyridin ordnete ADAMS diesen Absorptionen Ban - den zwischen 60 und 80 cm^{-1} zu. Der Vergleich mit Daten von Komplexen anderer Metalle mit Pyridinbasen legt jedoch die Vermutung nahe, daß die Absorptionen oberhalb von 200 cm^{-1} liegen. Besonders die Arbeit von PFEFFER et al. [55] zeigt durch Vergleich der Spektren von Pt(II)-Komplexen mit deuterierten und nicht deuterierten Basen, daß der Erwartungsbereich zwischen 200 und 250 cm^{-1} liegt. Auch die Metall-Stickstoff-Deformationsschwingungen in Amminkomplexen von Pd(II) und Pt(II) [60-62] deuten zumindest für die in-plane-Deformations - schwingung auf diesen Bereich hin, während die Metall-Stickstoff -

Streckschwingungen in Amminkomplexen oberhalb von 500 cm^{-1} liegen. Aufgrund der Vergleichsdaten sollten die Banden bei 230 bis 239 cm^{-1} den in-plane-Deformationsschwingungen und die Banden bei 210 bis 218 cm^{-1} den out-of-plane-Deformations - schwingungen entsprechen.

Ein Vergleich der Spektren zeigt, daß die Banden bei 330 und 545 Wellenzahlen mit zunehmender Substitution der aromatischen Ringe stark an Intensität zunehmen, während die Bande bei 440 cm^{-1} im selben Maß abnimmt.

Eine Übersicht der Bandenlagen in den Spektren der Komplexe AuBr·L und die getroffenen Zuordnungen sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Tab. 22: Schwingungsspektren der Komplexe AuBr·L. Frequenzen in cm^{-1}

AuBr·Py	AuBr·2-Pic	AuBr·Kol	Zuordnung
55 s			
60 s	60 s,Sch		
75 s,Sch	74 st	72 st	δ (Au-Br_2)
85 st		82 m-st	
	115 s,br	110 s	
		130 s-m,Sch	
140 s	147 s	141 s-m	
164 s	162 s-m		
174 s		173 m	
180 s		182 s,Sch	
196 s	193 s	197 m	
206 s	210 s	210 s	

Fortsetzung Tab. 22

AuBr·Py	AuBr·2-Pic	AuBr·Kol	Zuordnung
218 s			π (Au-Py_2)
238 s,Sch	239 s,Sch	230 s-m	δ (Au-Py_2)
255 st	250 st	254 st	ν_{as}(Au-Br_2)
284 s	284 s	290 s,br	ν_{as}(Au-Py_2)
	306 s,br	307 s,Sch	
	331 s,br	327 st	
		374 s	
		398 s	
	413 s,Sch		
440 m	439 m	452 s	
460 s	479 m		
508 s		500 s-m	
	545 s	543 st	
		566 m	
		612 s	

s=schwach,m=mittel,st=stark,Sch=Schulter,br=breit

3. Das Spektrum von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$

Die $AuBr_2^-$-Ionen ergeben aufgrund ihrer identischen Struk - tur die bei der Interpretation der Komplexe AuBr·L für diese Ionensorte (siehe Kap. II.2.1.) angegebenen Banden.

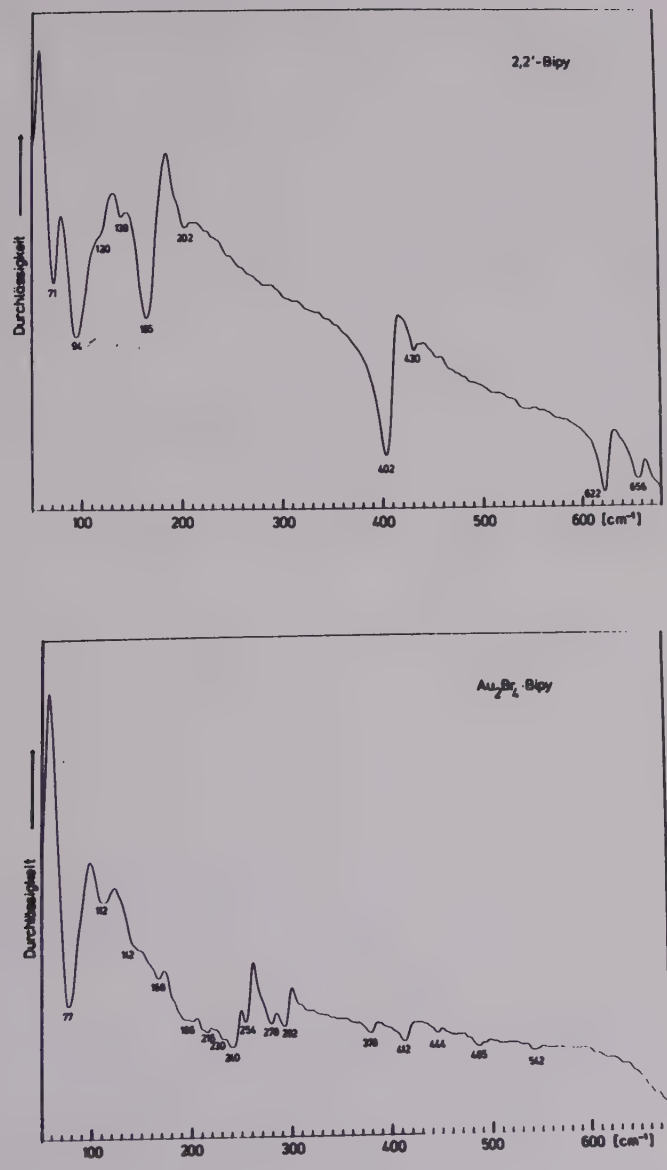


Abb. 13: FIR-Spektren von 2,2'-Bipyridin und $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$.

Die zentrale Gruppe N_2-Au-Br_2 in $[AuBr_2bipy]^+$ mit der bis auf geringe Abweichungen gut erfüllten Symmetrie C_{2v} besitzt neun Schwingungsfreiheitsgrade, von denen acht IR-aktiv sind (Tab.23). Die zu diesen Schwingungen gehörenden Banden werden im Bereich zwischen 80 und 300 cm^{-1} erwartet. Das Spektrum zeigt in diesem Bereich zwölf zum Teil schlecht aufgelöste Banden. Wie der Vergleich mit dem Spektrum des reinen Bipyridin ergibt (Abb.13), stammen die Banden bei 168, 142 vermutlich vom Liganden. Die vorgeschlagenen Zuordnungen ergaben sich durch Vergleich mit den IR-Spektren anderer Bipyridinkomplexe [63,64], den Ramanspektren der Verbindungen und der Interpretation für die Komplexe AuBr·L (Kap. II.2). Das Ergebnis ist in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tab. 23: Normalschwingungen von $[AuBr_2bipy]^+$ in der Symmetrie C_{2v}.

$\nu_{as}(Au\text{-}Br_2)(B_1)IR,Ra$	$\nu_{as}(Au\text{-}N_2)(B_1)IR,Ra$	$\delta(N\text{-}Au\text{-}Br)(B_1)IR,Ra$
$\nu_{s}(Au\text{-}Br_2)(A_1)IR,Ra$	$\nu_{s}(Au\text{-}N_2)(A_1)IR,Ra$	$\pi(N\text{-}Au\text{-}Br)(B_2)IR,Ra$
$\delta(Au\text{-}Br_2)(A_1)IR,Ra$	$\delta(Au\text{-}N_2)(A_1)IR,Ra$	$\pi(N\text{-}Au\text{-}Br)(A_2)Ra$

ν=Valenzschwingung, δ=in-plane-Deformationsschwingung
π=out-of-plane-Deformationsschwingung, as=antisymmetr., s=symmetr.

Tab. 24: FIR-Spektrum von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$.
Frequenzen in cm^{-1}.

Frequenz	Zuordnung
77 sst	$\delta(AuBr_2^-)$
90 s,Sch	δ(Br-Au-Br)
112 s-m	δ(N-Au-Br)
142 s,br	L
168 s	L
192 s,Sch	π(N-Au-Br) ?
202 s,br	$\delta(Au-N_2)$?
216 s	ν_s(Br-Au-Br)
230 w	?
240 m	ν_{as}(Br-Au-Br)
254 m-st	$\nu_{as}(AuBr_2^-)$
278 m-st	$\nu_s(Au-N_2)$
292 m-st	$\nu_s(Au-N_2)$
378 m	L
412 m	L
444 s	L
485 s	L
542 s	L

sst=sehr stark, st=stark, m=mittel, s=schwach, br=breit,
Sch=Schulter, L=Ligand

III. RAMANSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

1. Ramanspektren der Komplexe AuBr·L

Wie die Schwingungsanalyse ergibt (siehe Kap. II.2.2.), ist für die beiden Ionensorten $AuBr_2^-$ und AuL_2^+ bei nicht zu großer Abweichung von der Linearität die Symmetrie $D_{\infty h}$ voraus - zusetzen, sodaß jeweils nur die symmetrische Valenzschwingung zu erwarten ist. Bei AuBr·Pyridin treten in den Au-Py_2-Hanteln Bindungswinkel von 175^o und 173^o auf. Falls diese Abweichung einen Effekt zeigt, müßte die Symmetrieerniedrigung nach C_{2v} durch das Auftreten von zwei Valenz- und einer Deformations - schwingung für die Gruppe N-Au-N zu erkennen sein.

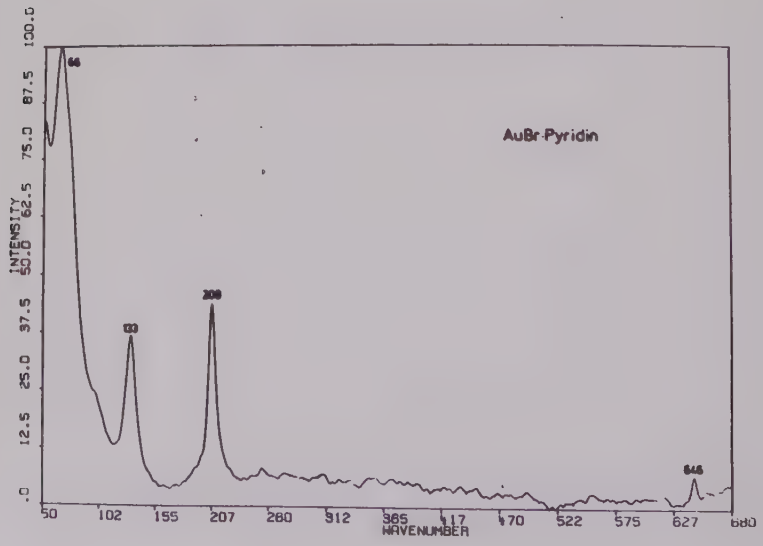


Abb. 14: Ramanspektrum von AuBr·Pyridin

Wie aus den Abbildungen 14 bis 16 leicht erkennbar ist, entsprechen die intensiven Banden bei 209 cm^{-1} von AuBr·Pyridin, bei 204 cm^{-1} von AuBr·2-Picolin und bei 207 cm^{-1} von AuBr·Kollidin der symmetrischen Valenzschwingung $\nu s(AuBr_2^-)$. Diese Werte stimmen sehr gut mit Angaben in der Literatur überein [46,47] und belegen die Symmetrie $D_{\infty h}$.

Die Zuordnung der symmetrischen Au-N-Valenzschwingung ist wegen der schon früher beobachteten geringen Intensität der Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen [55,65] wesentlich problematischer. Es existieren nur ungenaue Angaben, die die symmetrische Valenzschwingung etwas unterhalb der antisymmetrischen lokalisieren. In diesem Bereich ist jedoch nur bei dem Komplex mit Kollidin eine deutliche Bande zu beobachten. Sie liegt bei 281 cm^{-1} und zeigt schwache Intensität.

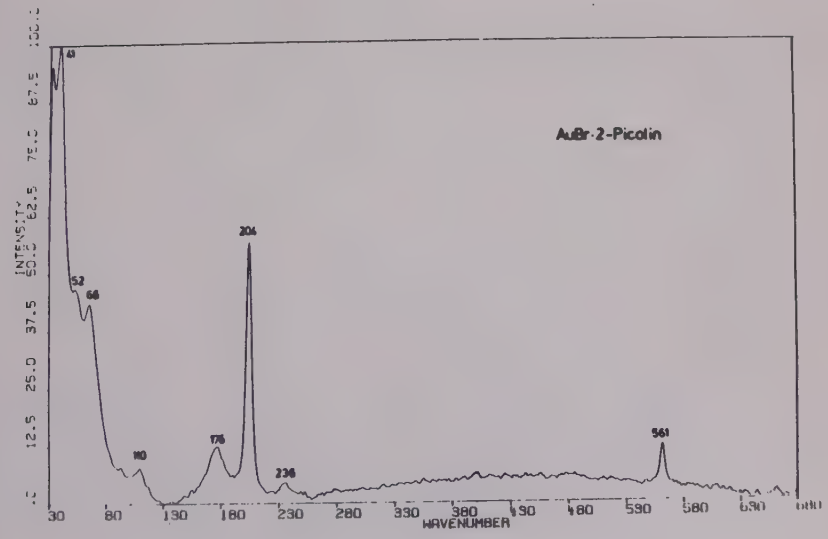


Abb. 15: Ramanspektrum von AuBr·2-Picolin

Möglicherweise sind die entsprechenden Banden bei den beiden anderen Komplexen so schwach, daß sie sich vom Untergrund nicht abheben. Eine schwache Intensität zeigen auch die Banden von $\nu_{as}(Au-N_2)$ in den FIR-Spektren.

Die anderen Banden in den Spektren stammen vermutlich von den aromatischen Basen. Die Intensität der Banden bei 227 bzw. 236 sowie oberhalb 330 cm^{-1} nimmt mit zu - nehmender Methylsubstitution deutlich zu und sind daher eindeutig dem Liganden zuzuordnen.

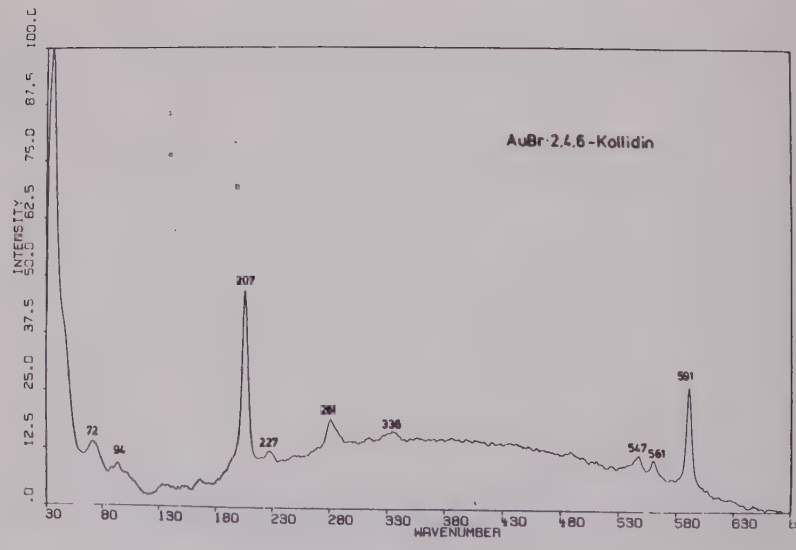


Abb. 16: Raman-Spektrum von AuBr·Kollidin

Die Bandenlagen und die möglichen Zuordnungen sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tab. 25: Raman-Spektren der Komplexe AuBr·L. Die Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben.

AuBr·Py	AuBr·2-Pic	AuBr·Kol	Zuordnung
	41 s		Gitterschw. ?
	52 ss		
66 m	66 m	72 s	
		94 ss	
	110 s		
133 st			
	176 s-m		
209 st	207 st	204 st	$\nu_s(Au\text{-}Br_2)$
		227 s	
	236 s		
		281 s	$\nu_s(Au\text{-}Py_2)$?
		336 s	L
		547 s	L
	561 s-m	561 s	L
		591 m	L
646 s			L

st=stark, m=mittel, s=schwach, L=Ligand

2. Ramanspektrum von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$.

Der symmetrischen Au-Br-Valenzschwingung der $AuBr_2^-$-Ionen, die in den Spektren der Komplexe AuBr·L jeweils eine intensives Signal zwischen 204 und 209 Wellenzahlen bewirkt, entspricht sicherlich die schwache bis mittelstarke Bande bei 207 Wellenzahlen. Für das Kation $[AuBr_2bipy]^+$ ist bei der Symmetrie C_{2v} außer den acht im Infraroten zu beobachtenden Banden noch eine zusätzliche Emission zu erwarten, die einer out-of-plane-Schwingung der Gruppierung N-Au-Br entspricht (siehe Schwingungsanalyse Kap. II.3., Tab. 23).

Die Zuordnung der Banden wurde nach der bestmöglichen Übereinstimmung mit dem FIR-Spektrum der Verbindung sowie durch Vergleich mit den Spektren des freien Liganden und der Komplexe AuBr·L durchgeführt (Tab. 25). Dabei ergaben sich für Banden gleich zugeordneter Schwingungen im Vergleich zum FIR-Spektrum Unterschiede in der Bandenlage von nur wenigen Wellenzahlen. Eine Ausnahme bilden hier die Banden bei 261 und 278 cm^{-1}, die der symmetrischen und asymmetrischen Au-N-Valenzschwingung zugeordnet werden müssen. Sie zeigen im FIR-Spektrum eine Verschiebung um 17 bzw. 14 Wellenzahlen nach höheren Werten. Tabelle 26 enthält die gefundenen Werte. Zum Vergleich sind die FIR-Daten mit aufgeführt.

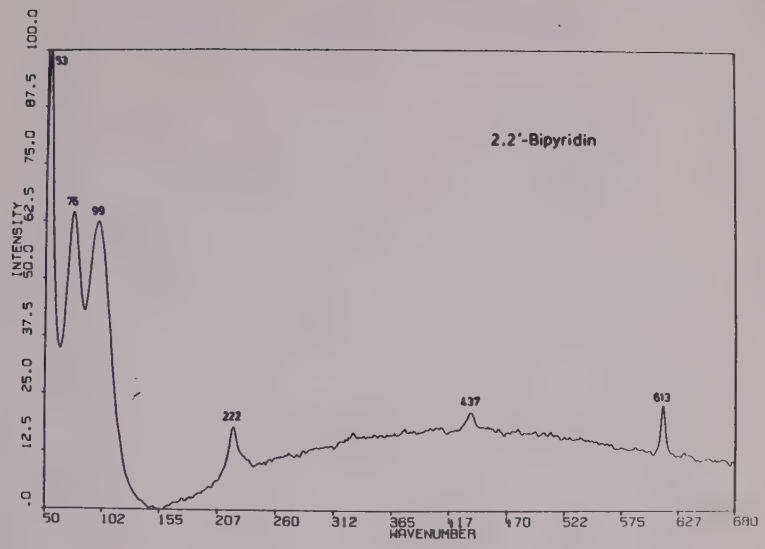


Abb. 17: Ramanspektrum von 2,2'-Bipyridin.

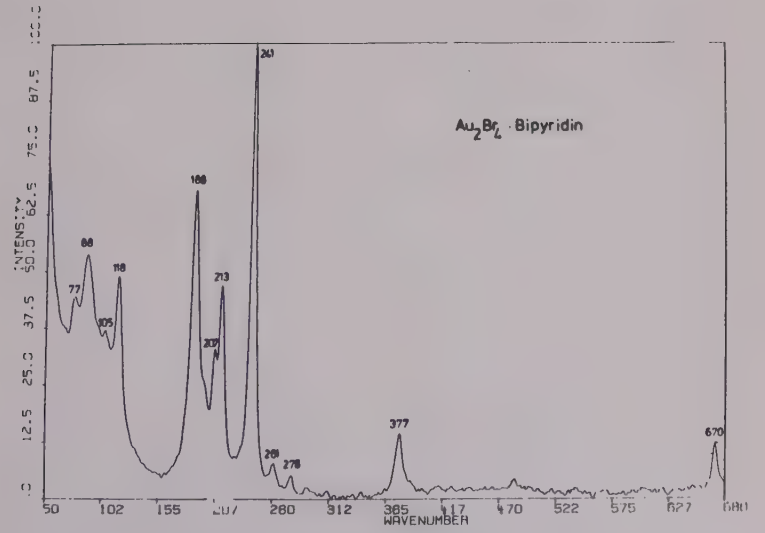


Abb. 18: Ramanspektrum von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$.

Tab. 26: Ramanspektrum von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$.
Frequenzen in cm^{-1}.

Frequenz IR	Frequenz Ra	Zuordnung
77 sst	77 s	L
90 s,Sch	88 m	$\delta(Au-Br_2)$
	105 s	Deformationsschwingungen (N-Au-Br)
112 s-m	118 m-st	
142 s,br		
168 s		
192 s	188 st	
202 s,Sch	197 Sch,m	$\delta(Au-N_2)$
	207 s-m	$\nu s(AuBr_2^-)$
216 s	213 m-st	$\nu s(Au-Br_2)$
230 s		
240 m	241 sst	$\nu as(Au-Br_2)$
254 m-st		
278 s	261 s	$\nu_s(Au-N_2)$
292 m-st	278 s	$\nu_{as}(Au-N_2)$
378 m	377 m	L
412 m		
444 s		
485 s		
542 s		
	640 s-m	

s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark, Sch=Schulter, L=Ligand

IV. LUMINESZENZEIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE AuBr·L

1. Allgemeines

Bei Anregung mit UV-Strahlung im Energiebereich zwischen 20000 und 30000 cm^{-1} zeigen viele Komplexe der Gold(I)halogenide mit aromatischen Stickstoffbasen Lumineszenz im sichtbaren Bereich des Spektrums, Tabelle 27 gibt eine qualitative Übersicht über die auftretenden Lumineszenzfarben einiger ausgewählter Kom - plexe dieser Reihe.

Tab. 27: Lumineszenzfarben einiger Komplexe AuX·L bei Raum - temperatur. Anregungsfrequenz 27400 cm^{-1} [4,66].

Ligand	AuCl·L	AuBr·L	AuI·L
Pyridin	- *	- *	grün*
2-Picolin	blau	purpur*	rot
2,6-Lutidin	rot	gelb	rot
2,4,6-Kollidin	rot	orange*	rot

* = Struktur bekannt

Das zu den obigen Komplexen verwandte Gold(I)carbonylchlorid Au(CO)Cl zeigt bei Raumtemperatur rote, bei Abkühlung auf 77 K blaue Lumineszenz.

2. Vorstellungen über den Mechanismus der Lumineszenz

Über den Mechanismus der Lumineszenz bei den Verbindungen MX·L (M= Cu, Au) gibt es bislang nur wenig abgesicherte Vorstellungen. Das Phänomen wurde in der Literatur [16-30] bisher haupt - sächlich qualitativ beschreibend dargestellt. Grundsätzlich können folgende Elektronenübergänge für die Lumineszenz - eigenschaften verantwortlich sein:

1. $n \rightarrow \pi^*$: Übergang eines σ-bindenden n-Elektrons in ein antibindendes π^*-Orbital des Liganden. Dieser Übergang ist wegen der energetisch tiefen Lage der σ-Elektronen unwahrscheinlich.
2. $\pi \rightarrow \pi^*$: Übergang eines bindenden π-Elektrons in ein anti - bindendes π^*-Orbital des Liganden. Falls dieser nur innerhalb des Liganden ablaufen - de Übergang vorliegt, sollte der Wechsel des Halogens keinen deutlichen Einfluß auf die Spektren haben.
3. $d^{10} \rightarrow d^9s^1$: Übergang innerhalb der Metallorbitale
4. M→L: Charge Transfer Übergang Metall-Base
5. X→M: Charge Transfer Übergang Halogen-Metall
6. L→M→X: Elektronenverschiebungen entlang Base-M-X

In der ersten quantitativen Erfassung der Lumineszenzeigenschaften [2,31] anhand von Cu(I)-Pyridin-Komplexen werden die bei tiefer Temperatur (T=15 K) im blauen Spektralbereich auftretenden Banden dem Übergang vom höchsten besetzten 3d-Orbital des Kupfers in das niedrigste antibindindende π^*-Orbital des Pyridins zugeordnet. Dieser Übergang besitzt charge-transfer-Charakter, da Ladung vom Metall auf den Liganden übertragen wird. Im Übergangszustand soll - ten hierbei die Metall-Valenzorbitale kontrahieren und damit die

Cu-N-Bindungen kürzer werden. Die auftretende Bande im roten Spektralbereich wird dem Übergang $d^{10} \rightarrow d^9s^1$ zuge - ordnet. Dies bedeutet im Übergangszustand wegen der Besetzung des 4s-Orbitals eine Ausdehnung des Metalls, was eine Verlän - gerung des Cu-N-Abstands zur Folge haben sollte.

In den bisher strukturell untersuchten lumineszenzaktiven Cu(I)-Verbindungen wurden kurze Metall-Metall-Abstände ge - funden. Die damit möglichen Metall-Metall-Wechselwirkungen senken vermutlich das 4s-Orbital energetisch stark ab, so daß der d^9s^1-Zustand stabilisiert und ein Elektronenüber - gang erleichtert wird. Diese Überlegung legt einen Zusammen - hang zwischen den optischen Eigenschaften und kurzen Metall - Metall-Abständen nahe, wie er von den Autoren angenommen wird.

3. Lumineszenz bei Gold(I)-Verbindungen

Die Lumineszenzeigenschaften von Gold(I)-Verbindungen wurden bisher nur an AuI·L (L=Pyridin, 2-Picolin, 2,4-Lutidin, 2,6-Lutidin, 2,4,6-Kollidin) und Au(CO)Cl untersucht [4]. Zum Zeitpunkt der Untersuchung war nur die Kristallstruktur von AuI·Pyridin bekannt. Es wurde vorgeschlagen, die Lumineszenz in Analogie zu den Cu(I)-Verbindungen einem $d^{10} \rightarrow d^9s^1$-Über - gang zuzuordnen, was auch im Einklang mit dem kurzen Gold-Gold - Abstand von 299 pm in AuI·Pyridin steht.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Strukturuntersuchungen zeigen, daß wie bei AuCl·Pyridin und AuI·Pyridin in den Komplexen der Reihe AuBr·L (L = arom. Base) im Gegensatz zu den Cu(I)-Verbindungen keine Einheiten X-M-L, sondern Ionen $L\text{-}Au\text{-}L^+$ und $X\text{-}Au\text{-}X^-$ vorliegen, die entweder zu vier -

kernigen Einheiten oder polymeren Ketten verknüpft sind. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Ergebnissen bei den Cu(I)-Verbindungen tritt Lumineszenz auch bei Gold(I)-Verbindungen mit größeren Metall-Metall-Abständen auf, wo Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen unwahrscheinlich sind.

Auffällig ist, daß alle lumineszenzaktiven Komplexe von Gold(I)halogeniden mit aromatischen Basen deren Struktur bekannt ist, innerhalb der Gold-Gold-Ketten am Metall einen Bindungswinkel von 180^{o} zeigen. Ist der lineare Verlauf der Kette nicht mehr gegeben, wie in der monoklinen Modifikation von AuBr·Pyridin, bei der Au-Au-Zick-Zack-Ketten auftreten, so tritt keine Lumineszenz auf, obwohl der Metall-Metall-Abstand hier mit 330 pm nur unwesentlich länger ist als in AuBr·2-Picolin mit 322,5 pm, bei dem eine lineare Gold-Gold-Kette und Lumineszenz beobachtet werden. Diese Tatsache gilt auch für die Verbindungen mit vier-kernigen Einheiten, wie das Beispiel AuI·Pyridin zeigt.

Das Vorliegen eines π-π^*-Überganges ist unwahrscheinlich, da dieser sich in einer stetigen Änderung der Lumineszenzfarbe beim Übergang von Pyridin zu Kollidin äußern sollte. Überwiegend tritt jedoch bei den Komplexen mit verschieden methylsubstituierten Basen eine gleichbleibende rote Lumineszenz auf. Außerdem sollten bei Vorliegen eines π-π^*-Übergangs auch die Verbindungen AuCl·Pyridin und AuBr·Pyridin Lumineszenz zeigen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Ebenso ist beim Wechsel des Halogens keine gesetzmäßige Änderung zu beobachten, vielmehr scheinen die verschiedenen Halogene und Basen hauptsächlich über die geänderte räumliche Anordnung der Baugruppen AuX_2^- und AuL_2^+ eine Änderung der Lumineszenzfarbe zu bewirken.

Es wird daher angenommen, daß die blaue Bande im Lumines - zenzspektrum von AuBr·2-Picolin wegen des relativ kurzen Metall-Metall-Abstands vom Übergang $d^{10} \rightarrow d^9s^1$ stammt. Dies stimmt mit der bisherigen Zuordnung überein [4]. Die lang - welligen Banden im gelben bis roten Spektralbereich sollten jedoch, da sie auch bei den Verbindungen mit größeren Metall - Metall-Abständen auftreten, einem charge-transfer-Übergang entsprechen.

Offenbar werden die Lumineszenzeigenschaften der Komplexe AuX·L außer durch kurze Metall-Metall-Abstände zusätzlich durch die räumliche Anordnung der benachbarten Goldatome stark beeinflußt. Das Auftreten linearer Gold-Gold-Ketten begünstigt anscheinend sowohl die $d^{10} \rightarrow d^9s^1$ als auch die charge-transfer-Übergänge. Denkbar wäre, daß durch bessere Überlappung der beteiligten Orbitale eine energetisch gün - stigere Konstellation erreicht wird. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß auch in das Kristallgitter von Au(CO)Cl fast lineare Metall-Metall-Ketten (Winkel am Gold = 165°) gelegt werden können. Die Verbindung zeigt ebenfalls Lumineszenz, obwohl der Gold-Gold-Abstand mit 338 pm [67] nicht in dem Bereich liegt, bei dem von sehr kurzen Metall-Metall - Abständen gesprochen werden kann.

V. VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON AuCN·PYRIDIN

1. Mögliche Reaktionswege

Für die Darstellung von AuCN·Pyridin bieten sich als Edukte die gut zugänglichen Verbindungen

- AuBr·Pyridin
- $K[Au(CN)_2]$

an. Im ersten Fall müßte Br^- gegen CN^- ausgetauscht werden gemäß der Formel

$$AuBr\cdot Py + CN^- \longrightarrow AuCN\cdot Py + Br^- \quad (1)$$

Im Dicyanoaurat(I) wäre eine Cyanidgruppe durch Pyridin zu ersetzen:

$$K[Au(CN)_2] + Py \longrightarrow AuCN\cdot Py + KCN \quad (2)$$

Da das Ion $[Au(CN)_2]^-$ sehr stabil ist, wurde zuerst versucht von AuBr·Pyridin ausgehend das Produkt zu erhalten.

2. Reaktion von AuBr·Pyridin mit AgCN

Als Reaktionspartner für AuBr·Pyridin gemäß Gleichung (1) müßten sich Cyanide von Metallen, die schwerlösliche Bromide bilden eignen, z. B. AgCN oder $Pb(CN)_2$. Probleme ergeben sich hierbei durch die Ähnlichkeit der Halogenide und Pseudohalogenide, d.h. es sind i. a. sowohl die Bromide als auch die Cyanide schwerlöslich.

Um zu sehen, ob das Bromid trotz der Schwerlöslichkeit des Fällungsmittels ersetzbar ist, wurde versucht AuBr·Pyridin mit AgCN im Überschuß umzusetzen. Eine Reaktion müßte am Auftreten von AgBr, d.h. an einer Gelbfärbung des am Anfang der Reaktion weiß gefärbten Bodensatzes von ungelöstem AgCN zu erkennen sein. Tatsächlich konnte nach einigen Minuten Reaktionszeit eine deutliche Gelbfärbung beobachtet werden, die sich im Verlauf von einer Stunde noch vertiefte. Um eine Zersetzung zu vermeiden wurde bei -10 °C gearbeitet.

Nach Abfiltrieren der ungelösten Bestandteile wurde eine klare Lösung erhalten, von der ein Teil nach Einengen auf das halbe Volumen bei einer Temperatur von -25 °C zur Kri - stallisation gelagert wurde. Vom Rest der Lösung wurde das Lösungsmittel bis zur Trockne abgezogen, wobei ein gelb - lich grauer Rückstand zurückblieb. Ein IR-Spektrum dieses Rückstandes zeigt bei höheren Wellenzahlen einige deutliche, im Bereich niederer Wellenzahlen jedoch breite und nicht be - sonders gut aufgelöste Banden, deren Frequenzwerte zusammen mit denen von AgCN und AuBr·Pyridin in Tabelle 28 aufgeli - stet sind. Ein Vergleich der Daten sowie die Gelbfärbung des Bodensatzes läßt vermuten, daß eine Reaktion stattgefunden hat, die Umsetzung jedoch nicht vollständig war. Das Produkt ist folglich noch mit den Ausgangsverbindungen verunreinigt. Der Grund hierfür ist vermutlich die schlechte Löslichkeit des AgCN.

Tab. 28: IR-Daten des Produkts der Reaktion von AuBr·Pyridin mit AgCN. Zum Vergleich sind die Werte der Aus - gangsverbindungen mit aufgeführt. Frequenzen in cm^{-1}.

Verbindung	AgCN	AuBr·Pyridin	Produkt
		440 m	430 m
	475 m		
	580 s		580 s
	665 m	690 st	670 s-m
		765 st	
		1077 st	1060 s
		1155 m	1130 s
		1220 m	
		1250 s	1280 s,br
		1363 m	1390 st
		1458 sst	
		1490 st	
		1615 sst	
			1675 st,br
			1730 m
	2170 st		2155 m
		3050 m	2950 m

s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark, br=breit

3. Reaktion von AuBr·Pyridin mit $AgNO_3$

Um die Schwierigkeiten, die offenbar mit der Schwerlöslich - keit von AgCN zusammenhängen, zu umgehen, wurde versucht in einem ersten Schritt das Bromid durch eine Silberverbindung mit einem schlecht koordinierenden Anion , z. B. $AgNO_3$, zu fällen. Im zweiten Schritt sollte durch Umsetzung mit Cyanid das Nitrat verdrängt werden. Die entsprechenden Reaktions - gleichungen lauten :

$$AuBr \cdot Py + AgNO_3 \longrightarrow [AuPy]^+NO_3^- + AgBr \quad (3)$$

$$[AuPy]^+NO_3^- + CN^- \longrightarrow AuCN \cdot Py + NO_3^- \quad (4)$$

Bei der Durchführung der Reaktion (3) sowohl in Ethanol als auch in Acetonitril fiel etwas AgBr aus, jedoch trat bei Raumtemperatur schnell, bei Abkühlung auf -10 °C nach einiger Zeit Zersetzung unter Abscheidung einer blauschwarzen Substanz, möglicherweise elementares Gold auf, so daß es bislang nicht gelang, die Zwischenstufe $[AuPy]^+NO_3^-$ zu isolieren oder zu charak - terisieren. Durch Verwendung anderer Lösungsmittel oder durch Arbeiten bei noch tieferen Temperaturen läßt sich eventuell die Zersetzung so weit verlangsamen, das dies gelingt.

V. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Ausgangsverbindungen

1.1. Tetrabromogoldsäure $HAuBr_4$

2 gr. elementares Gold (Feingoldgranalien der Fa. Degussa) wer - den in einer Mischung von 12 gr. Brom und 4,1 gr. konz. Bromwasser - stoffsäure unter Rückfluß solange erhitzt, bis sich alles gelöst hat (ca. 5 bis 6 Std.). Danach wird das überschüssige Brom ver - trieben und die tief dunkelrot gefärbte Lösung eingedampft. Um eine Zersetzung zu vermeiden sollte in der Endphase mit einem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation vorsichtig erwärmt werden. Beim Abkühlen fällt $HAuBr_4 \cdot 5H_2O$ in Form langer, dunkel - roter Kristallnadeln aus, die abfiltriert, mit wenig Ether ge - waschen und durch kurzes Evakuieren getrocknet werden.

1.2. Bromo(dibenzylsulfid)gold(I) $AuBr \cdot SR_2$

Zu einer Lösung von 3,3 gr. Dibenzylsulfid in 50 ml Ethanol werden 3 gr. Tetrabromogoldsäure, gelöst in 30 ml Ethanol, unter Rühren und Erwärmen auf 80°C, langsam zugetropft. Am Anfang der Umsetzung tritt die Entfärbung der zugegebenen Lösung noch rasch ein, gegen Ende der Reaktion bleibt die rote Farbe längere Zeit bestehen, so daß die Reaktionslösung zunehmend rot gefärbt wird. Nach beendeter Zugabe wird noch solange weitergerührt bis wieder eine gelbe Färbung erreicht ist. Bei Abkühlung auf etwa 6°C fallen schon nach kurzer Zeit lange, farblose Kristallnadeln geringer Dicke aus, die abge - nutscht, mehrmals mit etwas Ether gewaschen und durch weiteres Saugen an der Nutsche getrocknet werden.

1.3. Pyridinbasen

Die Basen

- Pyridin (Fa. MERCK)
- 2-Picolin = 2-Metylpyridin (Fa. MERCK)
- 2,4,6-Kollidin = 2,4,6-Trimethylpyridin (Fa. MERCK)

wurden über KOH getrocknet und unter Schutzgas (N_2) destilliert. Es wurden die folgenden Fraktionen verwendet:

- Pyridin : 114-116°C (Kp=115,6°C)
- 2-Picolin : 127-129°C (Kp=128,8°C)
- 2,4,6-Kollidin : 169-171°C (Kp=170,5°C).

2,2'-Bipyridin zur Analyse (Fa. EGA-Chemie) wurde keiner besonderen Reinigung unterworfen.

1.4. Silbersalze

Die Verbindungen AgCN und $AgNO_3$ (Fa. MERCK) wurden keiner besonderen Reinigung unterzogen.

1.5. Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und unter N_2 destilliert und gelagert.

2. Analysenmethoden

2.1. Goldanalysen

Die Goldanalysen erfolgten gravimetrisch durch Fällen von elemen - tarem Gold mit SO_2 [68].

2.2. Bromanalysen

Zur Bestimmung des Bromgehalts wurden die Verbindungen nach SCHÖNIGER [69] aufgeschlossen und mit $Hg(ClO_4)_2$ gegen Di - phenylcarbazon titriert [70].

2.3. Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen

Die Bestimmung erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit dem ELEMENTAL ANALYSER der Fa. CARLO ERBA Modell 1104.

3. Darstellungsmethoden

3.1. AuBr·Pyridin

0,5 gr. $AuBr \cdot S(CH_2C_6H_5)_2$ (1,1mmol) werden in einer Mischung von 1,0 ml Pyridin (7,5mmol) und 10 ml Lösungsmittel (Ethanol bzw. Toluol) unter Erwärmen auf 60°C gelöst. Ist die farblose Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, wird von ausgefallenem Gold ab - dekantiert und bei -30°C aufbewahrt. Im Verlauf von mehreren Tagen bilden sich farblose Kristalle. In Ethanol werden einheit - lich Kristalle von kompakter, würfelähnlicher Form (trikline Modifikation der Raumgruppe $P\bar{1}$) erhalten, während sich in Toluol zusätzlich nadelförmige Kristalle in der monoklinen Raumgruppe C2/c bilden.

$AuBr \cdot NC_5H_5$ (355,98)

Ber.	Au 55,35	Br 22,45	N 3,93	C 16,86	H 1,40
Gef.	Au 55,20	Br 22,63	N 4,00	C 16,61	H 1,62

3.2. AuBr·2-Picolin

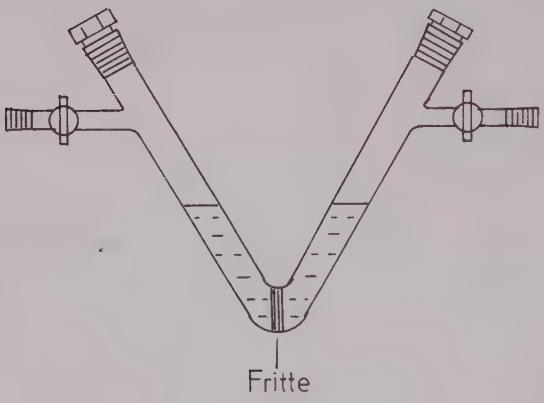
Bei der Umsetzung von $AuBr \cdot S(CH_2C_6H_5)_2$ mit einem 5-fachen Überschuß von 2-Picolin in Acetonitril bei Raumtemperatur und anschließendem Auskristallisieren in der Kälte bilden sich Kristalle, die verzwillingt und daher für die Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet sind. Deshalb wurde zur Darstellung von Einkristallen die im Folgenden beschriebene Methode angewendet, die durch langsameres Kristallwachstum Kristalle besserer Qualität liefert.

0,1 gr. $AuBr \cdot S(CH_2C_6H_5)_2$ (0,22mmol) und 2 ml 2-Picolin (2,3mmol) werden bei Raumtemperatur getrennt in je 10 ml Acetonitril gelöst und in die beiden in flüssigen Stickstoff eintauchenden, durch eine Glasfritte getrennten Schenkel der Apparatur von Abb. 19 eingefüllt. Dabei sollen sich die beiden Lösungen nicht vermischen. Die Anordnung wird bei $-25^{o}C$ gelagert, wobei die Lösungen auftauen und langsam ineinanderdiffundieren. Innerhalb einiger Wochen bilden sich im Bereich der Glasfritte farblose Kristallnadeln von zum Teil beträchtlicher Größe.

$AuBr \cdot NC_6H_7$ (370,01)

Ber.	Au 53,24	Br 21,60	N 3,79	C 19,46	H 1,91
Gef.	Au 54,07	Br 21,96	N 3,03	C 18,78	H 1,70

Abb. 19: Apparatur zur Züchtung von Einkristallen durch Diffusion.



3.3. AuBr·2,4,6-Kollidin

0,2 gr. $AuBr \cdot S(CH_2C_6H_5)_2$ (0,44mmol) werden bei Raumtemperatur in 40 ml Acetonitril gelöst. Unter Umrühren werden 3 ml 2,4,6-Kollidin (22mmol) zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag von AuBr·2,4,6-Kollidin ausfällt, der abfiltriert, mit Ether gewaschen, getrocknet und in einer Mischung von Acetonitril und Toluol (1:1) gelöst wird. Aus der klaren Lösung kristallisieren bei Abkühlung auf 6°C innerhalb einiger Tage lange, farblose Kristallnadeln aus, die abfiltriert, mit wenig Ether gewaschen und getrocknet werden.

$AuBr \cdot NC_8H_{11}$ (398,06)

Ber.	Au 49,48	Br 20,07	N 3,52	C 24,14	H 2,79
Gef.	Au 49,95	Br 18,84	N 3,60	C 24,52	H 3,23

3.4. $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$

Zu 0,2 gr. in 25 ml Acetonitril gelöstem $AuBr \cdot S(CH_2C_6H_5)_2$ (0,44mmol) werden bei 0^oC unter Rühren 0,25gr. 2,2'-Bipyridin (1,56mmol) in 15 ml Acetonitril gegeben . Die Mischung wird bei dieser Temperatur 10 Min. gerührt. Dabei färbt sich die Lösung blaugrün und es fällt etwas elementares Gold aus. Danach wird bei 25^o weitergerührt, wobei die Lösung im Verlauf von etwa einer Stunde eine kräftig gelbe Farbe annimmt. Nach dem Abdekantieren von elementarem Gold wird das Reaktionsgefäß bei -25^o gelagert, wobei sich nach wenigen Tagen hellrote Kristalle bilden, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet werden.

$Au_2Br_4N_2C_{10}H_8$ (871,67)

Ber.	Au 45,42	Br 36,67	N 3,21	C 13,77	H 0,93
Gef.	Au 45,75	Br 36,22	N 3,13	C 13,38	H 1,21

4. Physikalisch-chemische Untersuchungen

4.1. FIR-Spektren

Die FIR-Spektren im Bereich von 650 bis 70 cm^{-1} wurden mit einem Fourier-Spektrometer IFS-114c der Firma BRUKER aufgenommen. Die Substanzen wurden als Polyethylen-Presslinge vermessen.

4.2. Raman-Spektren

Die Raman-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Fa. JOBIN YVON, Division Instruments S. A. mit angeschlossenem NICOLET-Rechner (Typ 1280) registriert. Als Strahlungs - quelle diente ein Argon-Laser des Typs Coherent Innova 90 (Erregerlinie 647,1 nm, Leistung 150 mW).

4.3. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Die BUERGER-Präzessionsaufnahmen der Einkristalle wurde bei den temperaturempfindlichen Komplexen $AuBr \cdot L$ auf einem RECI - PROCAL LATTICE EXPLORER der Firma STOE mit zusätzlicher Kühleinrichtung durchgeführt. Die Einkristallaufnahmen ohne Kühlung wurden auf BUERGER-Kameras der Firmen HUBER und ENRAF-NONIUS angefertigt.

Die Registrierung der Reflexintensitäten für die Strukturbestim - mungen erfolgte auf dem Automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Firma ENRAF-NONIUS,Delft) mit angeschlossener PDP 11 der Firma DIGITAL EQUIPMENT. Die Messungen erfolgten mit MoK_{α}-Strahlung unter Verwendung eines Graphit-Monochromators.

5. Verwendete Rechenprogramme

SDP — Structure Determination Package, B. A. FRENZ & Associ - ates,Inc., College Station, Texas 77840 und Fa. ENRAF-NO - NIUS, Delft. Version für PDP 11/60.

VAXSDP — SDP-Version für VAX-Rechner (Fa. DIGITAL-EQUIPMENT)

SHELXTL — Fortran-Programmsystem zur Kristallstrukturanalyse, G. M. SHELDRICK, Göttingen

SHEL-76 — Fortran-Programmsystem zur Röntgenstrukturanalyse, G. M. SHELDRICK, Cambridge 1976

CAD4-LP — Algol-Programm zur Lorentz- und Polarisationskorrektur der Meßwerte aus dem Automatischen Einkristalldiffrakto - meter CAD4 (Fa. ENRAF-NONIUS), U. MÜLLER und M. WEIS - HAUPT, Marburg/Tübingen 1971/1976

ORTEP Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, C. K. JOHNSON, Oak Ridge National Laboratory ONRL-5138 (3rd Revision), 1976

CELL Fortran-Programm zur Bestimmung der Zahl der Atome in der Elementarzelle (Methode von KEMPSTER und LIPSON [40]), W. CONZELMANN, Tübingen 1984.

Die graphischen Darstellungen der Molekülstrukturen mit dem Programm ORTEP wurden teils auf der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen, teils auf einem "Intel - ligent Graphics Terminal" der Firma HEWLETT PACKARD, Modell 2647 A mit angeschlossenem Plotter erstellt.

Mit dem Programmpaket SDP wurde auf einer PDP 11/60, mit dem Programm - paket VAXSDP auf einer VAX/750 gerechnet (beide Rechner Fa. DIGITAL EQUIPMENT).

6. . Anlage zu dieser Arbeit

Die Tabellen in der Anlage enthalten eine Gegenüberstellung der beob - chteten und berechneten Strukturfaktoren F_o bzw. F_c der durchgeführten Kristallstrukturanalysen.

Es sind folgende F_o/F_c-Tabellen enthalten:

Tab. A1 F_o/F_c-Werte von AuBr·Pyridin in $P\bar{1}$

Tab. A2 F_o/F_c-Werte von AuBr·Pyridin in C2/c

Tab. A3 F_o/F_c-Werte von AuBr·2-Picolin in P2/n

Tab. A4 F_o/F_c-Werte von AuBr·Kollidin in $P2_1/c$

Tab. A5 F_o/F_c-Werte von $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$ in $P\bar{1}$

Die Anlage zu dieser Arbeit kann bei Herrn

Prof. Dr. J. STRAHLE
Institut für Anorganische Chemie I
der Universität

Auf der Morgenstelle 18

7400 Tübingen

eingesehen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden Struktur und Eigenschaften von Komplexen des Gold(I)bromids mit aromatischen Stickstoffbasen untersucht. Von Interesse waren bei den Komplexen AuBr·L Zusammenhänge zwischen der Struktur der Verbindungen und ihren Lumineszenzeigenschaften. Die FIR- und Ramanspektren wurden auf die charakteristischen Metall-Ligand-Schwingungen hin untersucht.

Die Strukturbestimmungen ergaben, daß die Komplexe AuBr·Pyridin, AuBr·2-Picolin und AuBr·2,4,6-Kollidin aus $AuBr_2^-$- und AuL_2^+-Hanteln aufgebaut sind. Von AuBr·Pyridin wurden in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zwei Modifikationen gefunden. Die triklin kristallisierende Modifikation enthält tetramere Einheiten $AuBr_2$-$AuPy_2$-$AuPy_2$-$AuBr_2$, während die monokline Modifikation polymere Einheiten $[AuBr_2\text{-}AuPy_2]_\infty$ mit Au-Au-Ketten ausbildet. Diese Anordnung war bislang unbekannt. Die Gold-Gold-Abstände liegen im Bereich von 320 bis 350 pm. Die Komplexe mit den methylsubstituierten Basen bauen sich aus linearen, polymeren Gold-Gold-Ketten auf und zeigen das Phänomen der Lumineszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht. Aus diesen Strukturmerkmalen der lumineszenzaktiven Komplexe wurde geschlossen, daß bei der Lumineszenz der Komplexe AuX·L (X=Cl,Br,I) außer den Metall-Metall-Wechselwirkungen auch die Geometrie der Gold-Gold-Ketten eine Rolle spielt. Kurze Metall-Metall-Kontakte und eine möglichst lineare Anordnung der Goldatome in den Ketten begünstigen offenbar das Auftreten von Lumineszenz.

Bei der Reaktion von $AuBr \cdot S(C_6H_5)_2$ mit 2,2'-Bipyridin tritt eine Disproportionierung des einwertigen Goldes ein. Die Strukturbestimmung ergab, daß die gemischtvalente Verbindung $[AuBr_2bipy]^+[AuBr_2]^-$ vorliegt. Zur Charak - terisierung aller erhaltenen Komplexe wurden FIR- und Ramanspektren angefertigt und interpretiert. Abschließend wird über Versuche zur Darstellung von AuCN·Pyridin berich - tet.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] C. L. RASTON, A. H. WHITE, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1976**, 2153

[2] E. EITEL, D.OELKRUG, W. HILLER, J. STRÄHLE, Z. Naturforsch. **35b**, 1247 (1980)

[3] J. A. CAMPBELL, C. L. RASTON, A. H. WHITE, Aust. J. Chem. **30**,1937 (1977)

[4] Dissertation W. HILLER, Tübingen 1981.

[5] V. SCHRAMM, Cryst. Struct. Comm. (1980) **9**, 1231.

[6] J. STRÄHLE, W. HILLER, E. EITEL, D. OELKRUG, Z. Kristallogr. **153**, 277 (1980)

[7] D. GATTESCHI, C. MEALLI, L. SACCONI, Inorg. Chem. **15**, 2774 (1976)

[8] G. B. ANSELL, L. A. BURKHARDT, W. FINNEGAN, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1969**, 459

[9] G. B. ANSELL, W. G. FINNEGAN, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1969**, 1300

[10] G. B. ANSELL, J. Chem. Soc. Perkin II, **1976**, 104

[11] S. MENCHETTI, G. ROSSI, V. TAZZOLI ,Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettre **A 104** (1970), 309

[12] J. J. GUY, P. G. JONES, M. J. MAYS, G. M. SHELDRICK, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1977**, 8

[13] Dissertation H.-N. ADAMS, Tübingen, 1980

[14] P. W. R. CORFIELD, H. M. M. SHEARER, Acta Cryst. (1967) **23**, 156

[15] Y. INOGUCHI, B. MILEWSKI-MAHRLA, H. SCHMIDBAUER, Chem. Ber. **115**, 3085 (1982)

[16] H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Z. Anorg. Allg. Chem. **402**, 107 (1973)

[17] H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Z. Anorg. Allg. Chem. **397**, 16 (1973)

[18] H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Z. Anorg. Allg. Chem. **297**, 23 (1973)

[19] H. D. HARDT, A. PIERRE, Z. Anal. Chem. **265**, 337 (1973)

[20] H. D. HARDT, Naturwissenschaften **61**, 107 (1974)

[21] H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Inorg. Chim. Acta **15**, 47 (1975)

[22] M. RADJAIPOUR, D. OELKRUG, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 159(1978)

[23] H. D. HARDT, H. D. DE AHNA, Naturwissenschaften **57**, 244 (1970)

[24] H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Z. Anorg. Allg. Chem. **393**, 321 (1972)

[25] H. D. HARDT, A. PIERRE, Z. Anorg. Allg. Chem. **402**, 107 (1973)

[26] H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Z. Anorg. Allg. Chem. **397**, 23 (1973)

[27] H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Naturwissenschaften **59**, 363 (1972)

[28] H. D. HARDT, A.PIERRE, Naturwissenschaften **60**, 200 (1973)

[29] A. U. MALIK, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 2106 (1967)

[30] M. A. S. GOHER, Naturwissenschaften **61**, 107 (1974)

[31] E. EITEL, Dissertation, Tübingen 1979

[32] Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD4, Fa. ENRAF-NONIUS, Delft, Niederlande

[33] A. C. T. NORTH, D. C. PHILLIPS, F. S. MATHEWS, Acta Crystal - logr., **A24**, 351 (1968)

[34] Structure Determination Package (SDP), Programmsystem zur Kristallstrukturanalyse, Fa. ENRAF-NONIUS, Delft und B. A. FRENZ & Associates, Inc., College Station, Texas 77840

[35] SHELXTL, Programmsystem zur Kristallstrukturanalyse, G. M. SHELDRICK, Göttingen

[36] N. WALKER, D. STUART, Acta Crystallogr., **A39**, 159 (1983)

[37] H. N. ADAMS, W. HILLER, J. STRÄHLE, Z. anorg. allg. Chem., **485**, 81 (1982)

[38] H. BÄRNIGHAUSEN, private Mitteilung

[39] G. B. JAMESON, Acta Crystallogr., **A38**, 817 (1982)

[40] C. J. F. KEMPSTER, H. LIPSON, Acta Crysyallogr., **B28**, 3624 (1972)

[41] L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 3rd. edition, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960

[42] W. T. ROBINSON, E. SINN, J. C. S. Dalton Trans., **1975**, 726

[43] J. R. FERRARO, Low Frequency Vibrations of Inorganic and coordination compounds, Plenum Press, New York, 1971

[44] G. E. COATES, C. PARKINS, J. Chem. Soc. 421 (1963)

[45] D. R. WILLIAMS, M. C. BAIRD, J. Inorg. and Nucl. Chem., **34**, 3393 (1972)

[46] P. BRAUNSTEIN, R. J. H. CLARK, J. C. S. Dalton Trans. **1972**, 4249

[47] G. A. BOWMAKER, R. WHITING, Austr. J. Chem. **29**, 1407 (1976)

[48] E. A. ALLEN, W. WILKINSON, Spectrochim. Acta **28A**, 2257 (1972)

[49] A. SABATINI, L.SACCONI, V. SCHETTINO, Inorg. Chem. **3**, 1775 (1964)

[50] J. STRÄHLE, J.GELINEK, M. KÖLMEL, Z. anorg. allg. Chem. **456**, 241 (1979)

[51] A. A. McCONNELL, P.H.BROWN, W. E. SMITH, Spectrochim. Acta **37A**, 583 (1981)

[52] S. D. ROSS, Inorganic Infrared and Raman Spectra, McGraw-Hill, London, 1972

[53] D. M. ADAMS, Spectrochim. Acta **19**, 925 (1963)

[54] T. BOSCHI, B. CROCIANI, J. Chem. Soc. (A), 1970, 2408

[55] M. PFEFFER, P.BRAUNSTEIN, J. DEHAND, Spectrochim. Acta **30A**, 341 (1974)

[56] L. CATTALINI, R. J. H. CLARK, A. ORIO, C. K. POON, Inorg. Chim. Acta **2**, 62 (1968)

[57] R. J. H. CLARK, C. S. WILLIAMS, Inorg. Chem. **4**, 350 (1965)

[58] J. R. ALLEN, P. H. BROWN, R. H. NUTTALL, D. W. A. SHARP, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1305 (1965)

[59] R. J. H. CLARK, C. S. WILLIAMS, Chem. Ind. (London) 1317, (1964)

[60] J. S. STRUKL, J. L. WALTER, Spectrochim. Acta **27A**, 223 (1971)

[61] J. P. HENDRA, N. SADASIVAN, Spectrochim. Acta **21**, 1271 (1965)

[62] H. POULET, P. DELORME, J. P. MATHIEU, Spectrochim. Acta **20**, 1855 (1964)

[63] L. SACCONI, A. SABATINI, P. GANS, Inorg. Chem. **3**, 1772 (1964)

[64] J. R. DURIG, B. R. MITCHELL, D. W. SINK, J. N. WILLIS, jr., A. S. WILSON, Spectrochimica Acta **23A**, 1121 (1967)

[65] Y. SAITO, M. CORDES, K. NAKAMOTO, Spectrochim. Acta **28A**, 1459 (1972)

[66] W. CONZELMANN, Diplomarbeit Tübingen 1981

[67] P. G. JONES, Z. Naturforsch. **37b**, 823 (1982)

[68] GMELIN, Handbuch der Anorg. Chemie, Band 62, 8. Aufl., 346,643 (1954)

[69] W. SCHÖNIGER, Microchim. Acta (Wien), 123 (**1955**); 869 (**1956**)

[70] A. DISCHERL, F. ERNE, Microchim. Acta (Wien) 866 (**1961**)

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, G. Gauglitz, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V.Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I. P. Lorenz, H. Mauser, E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, W. Winter, W. Zeil

Tabellarischer Lebenslauf

Walter Conzelmann

23.4.1952	geboren in Albstadt 2 Eltern: Georg Conzelmann und Else Conzelmann geb. Merz
1959-1963	Grundschule in Albstadt 2
1963-1971	Gymnasium in Albstadt 1
Juni 1971	Reifeprüfung
1971-1972	Wehrdienst
1972-1981	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität, Tübingen
Sept. 1975	Vordiplomprüfung
Juni 1981	Mündliche Hauptdiplomprüfung
Juni 1981- Dez. 1981	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. J Strähle "Komplexe von Gold(I)bromid mit Dibenzyl - sulfid und N-Lewisbasen".
31.12.1981	Diplom
Jan. 1982- Juni 1985	Anfertigung der vorliegenden Dissertation "Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von Komplexen des Gold(I)bromids mit aroma - tischen Stickstoffbasen" am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. J. Strähle
seit 1.3.82	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen
seit 29.12.79	verheiratet mit Brigitte Conzelmann, geb. Braun, eine Tochter